

CARLA SIRTORI

**ESTUDO DA POTENCIALIDADE DO PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO
PARA REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR
CIANOBACTÉRIAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química Analítica, Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Patricio Peralta- Zamora

CURITIBA
2006

Dedico este trabalho à memória de minha mãe
Mercedes Dalcanal Sirtori que foi um exemplo
de força, garra e perseverança na luta por viver.

AGRADECIMENTOS

- Inicialmente, agradeço a todo povo brasileiro, principalmente aos cidadãos excluídos por inúmeras razões do maior benefício que uma nação pode ofertar ao seu povo: Educação;

- À Universidade Federal do Paraná, por ter-me permitido uma formação sólida e de qualidade incontestável;

- Ao CNPq, pela concessão das bolsas de estudo desde a iniciação até o mestrado.

- À minha família Caxiense, em especial: meu pai (“Bolinha”), minha irmã (“Loirinho”), minha vovó (“Nuvenzinha”) e à tia Bebel, agradeço pelo seu amor incondicional, carinho, respeito, dedicação e por contar com seu apoio em todas minhas escolhas;

- À minha família Curitibana: tio Chupeta, tia Marisa, Kassandra e Lucas, agradeço por terem me acolhido com muito amor, carinho e por terem possibilitado que o meu sonho se realizasse;

- À minha família TECNOTRATER: Elias, Gil, Adriane, Priscila, Elaine, Cláudio, Josmaria, Kely, Vanessa e Daniela, os quais considero irmãos emprestados pelo destino, agradeço pelo carinho, compreensão, apoio e sobretudo pela amizade;

- Ao Prof. Patricio, que considero meu “pai científico”, agradeço pela amizade, carinho, respeito, compreensão e por confiar na minha capacidade;

- Ao Prof. Luiz Pereira Ramos, pela valiosa contribuição no exame de qualificação e ao CEPESQ: Thiago, Anderson, Emir e Cecília, pela disponibilidade no uso de equipamentos;

- Ao Prof. Aldo Zarbin, pelas observações pertinentes no exame de qualificação e ao Grupo de Química de Matérias: Marcela, Mariane, Giselle em especial pelas análises de difração de raios-X e espectroscopia Raman e aos demais integrantes: Eriza, Aline, Willian, Humberto, Edson e Cláudio;

- Ao Prof. Marco Tadeu Grassi e ao Grupo de Química Ambiental: Vanessa, Hellen, Fernando, Grazielle, Nelissa, Danielle pelas inúmeras contribuições e

esclarecimentos, Alessandra e Elizabeth pela amizade e concessão dos dados referentes à caracterização da água do reservatório do Iraí;

- À Profa. Raquel Fernandes Pupo Nogueira, pelo aceite para participar da banca de defesa;

- Ao Prof. Roberto Pontarollo, pela disponibilização da cânfora;

- À Profa. Shirley Nakagaki e aluna Matilte Halma, pela disponibilização e treinamento para uso do CG-FID;

- Ao Centro de Microscopia Eletrônica desta Universidade, pelas análises;

- À Profa. Maria Izabel Maretti Silveira Bueno, do IQ-UNICAMP, pelas análises de fluorescência de raios-X;

- À doutoranda Lilian Cristina Cocco e o doutorando Natalício F. Leite, pelas análises de CG-MS;

- Aos amigos da graduação: Pedro, Mirian, Amábile e Aline;

- A todos que, de alguma forma, contribuíram para minha formação e para que este trabalho se concretizasse...

Houve tempo em que o cientista era ser alado, imaginação selvagem, que explicava às crianças e aos jovens os gestos de suas mãos e os movimentos do seu pensamento, apontando para um novo mundo que se anunciava no horizonte. Terra sem males, a natureza a serviço dos homens, o fim da dor, a expansão da compreensão, o domínio da justiça. Claro o saber iria tornar os homens mais tolerantes. Compreenderiam o absurdo da violência. Deixariam de lado o instrumento de tortura pela persuasão suave do ensino. Os campos ficariam mais gordos e perfumados. As máquinas libertariam os corpos para o brinquedo e o amor. E os exércitos progressivamente seriam desativados, porque mais vale o saber que o poder

Rubem Alves

SUMÁRIO

TERMO DE APROVAÇÃO	ii
DEDICATÓRIA	iii
AGRADECIMENTOS	iv
EPÍGRAFE	vi
LISTA DE QUADROS	ix
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 QUALIDADE DA ÁGUA	3
2.2 FITOPLÂNCTON	4
2.2.1 Cianobactérias	5
2.3 EFEITOS DAS FLORAÇÕES NA QUALIDADE DAS ÁGUAS	6
2.3.1 Sabor e Odor da Água	8
2.3.2 Origens de Geosmina e 2-MIB	10
2.4 TRATAMENTOS CONVENCIONAIS DA ÁGUA	12
2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)	13
2.5.1 Fotocatálise Heterogênea	14
2.5.1.1 Processos de fotocatalise heterogênea utilizando-se radiação solar	18
2.5.1.2 Processos de fotocatalise heterogênea com semicondutor imobilizado	20
2.5.1.2.1 Imobilização em alginato de cálcio	20
2.5.1.2.2 Imobilização em anéis de borosilicato	22
2.5.2 Processos Fotoeletroquímicos	25
3 OBJETIVO GERAL	27
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
4 PARTE EXPERIMENTAL	28
4.1 REAGENTES E MATERIAIS	28

4.2	TRATAMENTO FOTOELETROQUÍMICO.....	28
4.3	TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO COM RADIAÇÃO	30
4.4	TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO COM RECIRCULAÇÃO.....	30
4.5	TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO COM RADIAÇÃO SOLAR.....	31
4.6	CARACTERIZAÇÃO ACTINOMÉTRICA DOS REATORES.....	32
4.7	PROCEDIMENTOS PARA IMOBILIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES.....	33
4.7.1	Imobilização em Alginato de Cálcio.....	33
4.7.2	Imobilização em Anéis de Borosilicato.....	34
4.8	MÉTODOS FÍSICOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	34
4.8.1	Difratometria de Raios-X.....	34
4.8.2	Fluorescência de Raios-X.....	34
4.8.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	35
4.8.4	Espectroscopia Raman.....	35
4.8.5	Espectroscopia Eletrônica.....	35
4.9	CONTROLE ANALÍTICO.....	35
4.9.1	Extração dos Substratos em Estudo.....	35
4.9.2	Análise Cromatográfica.....	36
4.9.3	Carbono Orgânico Total (COT).....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1	PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO.....	39
5.2	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM RADIAÇÃO ARTIFICIAL.....	48
5.3	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM RADIAÇÃO SOLAR.....	57
5.4	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM SEMICONDUTOR IMOBILIZADO	61
5.4.1	Imobilização em Alginato de Cálcio.....	61
5.4.2	Imobilização em Anéis de Borosilicato.....	66
5.5	ESTUDO CINÉTICO.....	70
5.6	ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE GEOSMINA E 2-MIB.....	73
5.7	ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ÁGUA CONTAMINADA.....	77
6	CONCLUSÕES.....	82
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84
	ANEXOS	

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - GRUPOS DE ALGAS QUE COMUMENTE OCORREM EM SISTEMAS DE ÁGUA POTÁVEL.....	7
QUADRO 2 - AGENTES ODORÍFEROS E TOXINAS PRODUZIDOS POR CIANOBACTÉRIAS.....	8
QUADRO 3 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE ALGUNS METABÓLITOS DE ALGAS.....	10
QUADRO 4 - POLUENTES ORGÂNICOS DEGRADADOS PELO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	16
QUADRO 5 - VALORES MÍNIMOS E MÁXIMOS, MÉDIOS E MEDIANOS PARA OS PARÂMETROS AQUÁTICOS DETERMINADOS NO RESERVATÓRIO DO IRAÍ, DURANTE O PERÍODO MENSAL DE AMOSTRAGEM (JUNHO DE 2004 A MAIO DE 2005).....	79

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	ACTINOMETRIA DOS REATORES ESTUDADOS.....	33
TABELA 2 -	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA OTIMIZAÇÃO PARA O PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO COM Na ₂ SO ₄	40
TABELA 3 -	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA AMPLIAÇÃO DA OTIMIZAÇÃO PARA O PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO COM Na ₂ SO ₄	41
TABELA 4 -	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RESPOSTAS DA OTIMIZAÇÃO PARA O PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO COM NaCl.....	46
TABELA 5 -	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA OTIMIZAÇÃO COM TiO ₂	50
TABELA 6 -	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA OTIMIZAÇÃO COM ZnO.....	51
TABELA 7 -	CONSTITUIÇÃO DOS MATERIAIS IMOBILIZADOS E PORCENTAGEM DE ELEMENTOS IDENTIFICADOS.....	62
TABELA 8 -	PARÂMETROS CINÉTICOS DETERMINADOS PARA OS PROCESSOS ESTUDADOS.....	73
TABELA 9 -	PARÂMETROS CINÉTICOS DETERMINADOS PARA O PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NOS ESTUDOS COM 2-MIB E GEOSMINA.....	77
TABELA 10 -	PARÂMETROS CINÉTICOS DETERMINADOS PARA O PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOLAR COM ÁGUA CONTAMINADA.....	81

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - FLORAÇÃO (OU BLOOM) DE CIANOBACTÉRIAS OCORRIDA NA FLÓRIDA (ST JOHN RIVER).....	4
FIGURA 2 - FILAMENTOS DE (A) <i>Anabaena circinalis</i> , (B) <i>Oscillatoria princeps</i> E (C) COLÔNIA DE <i>Microcystis aeruginosa</i>	6
FIGURA 3 - ESTRUTURAS QUÍMICAS (A) GEOSMINA E (B) 2-METILISOBORNEOL.....	9
FIGURA 4 - ESTRUTURA QUÍMICA DA CÂNFORA.....	11
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	15
FIGURA 6 - PLANTA EXPERIMENTAL INDUSTRIAL DE FOTOCATÁLISE SOLAR (ARGANDA DEL REY, MADRI), COM UM CAMPO SOLAR DE 100 m ² DE COLETORES CPC..	20
FIGURA 7 - ESTRUTURA QUÍMICA DO ALGINATO.....	21
FIGURA 8 - INTERAÇÃO QUÍMICA DOS ÍONS CÁLCIO COM ESTRUTURA QUÍMICA DO ALGINATO.....	22
FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA UTILIZAÇÃO DE ÓXIDOS SEMICONDUTORES OBTIDOS PELO PROCESSO SOL-GEL.....	23
FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO NO PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO.....	26
FIGURA 11 - ESQUEMA (A) E FOTO (B) DO REATOR FOTOELETROQUÍMICO.....	29
FIGURA 12 - ESQUEMA (A) E FOTO (B) DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA.....	30
FIGURA 13 - REATOR FOTOQUÍMICO COM RECIRCULAÇÃO.....	31
FIGURA 14 - ESQUEMA (A) E FOTO (B) DO REATOR FOTOQUÍMICO SOLAR.....	32
FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO	

FATORIAL 2^3 PARA O PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO COM Na_2SO_4 NA DEGRADAÇÃO DE CÂNFORA.....	40
FIGURA 16 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 PARA A AMPLIAÇÃO DO PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO COM Na_2SO_4 NA DEGRADAÇÃO DE CÂNFORA.....	42
FIGURA 17 - RESULTADO DO ESTUDO DOS PROCESSOS ISOLADOS NA DEGRADAÇÃO DE CÂNFORA.....	43
FIGURA 18 - REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL PARA O PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO E FOTÓLISE.....	43
FIGURA 19 - PRODUTOS IDENTIFICADOS NA DEGRADAÇÃO FOTOLÍTICA DE CÂNFORA.....	44
FIGURA 20 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 PARA O PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO COM NaCl NA DEGRADAÇÃO DE CÂNFORA.....	46
FIGURA 21 - RESULTADO DO ESTUDO DOS PROCESSOS ISOLADOS NA DEGRADAÇÃO DE CÂNFORA COM NaCl	47
FIGURA 22 - REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL PARA O PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO COM NaCl E FOTÓLISE.....	48
FIGURA 23 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PROCESSO COM TiO_2	50
FIGURA 24 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PROCESSO COM ZnO	51
FIGURA 25 - CURVA DE SOLUBILIDADE PARA SOLUÇÃO SATURADA DE ZnO	52
FIGURA 26 - ESTUDO DA CONTRIBUIÇÃO DOS PROCESSOS ISOLADOS NA DEGRADAÇÃO DA CÂNFORA.....	54
FIGURA 27 - EFICIÊNCIA DOS PROCESSOS FOTOLÍTICO E FOTOCATALÍTICO NA DEGRADAÇÃO DE CÂNFORA.....	54

FIGURA 28 - REDUÇÃO DO COT DURANTE OS PROCESSOS DE FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	55
FIGURA 29 - ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DE CÂNFORA EM SISTEMA DE RECIRCULAÇÃO.....	56
FIGURA 30 - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CÂNFORA POR PROCESSO FOTOCATALÍTICO ASSISTIDO POR RADIAÇÃO SOLAR.....	58
FIGURA 31 - ESTUDO DA REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL POR PROCESSO FOTOCATALÍTICO COM RADIAÇÃO SOLAR.....	58
FIGURA 32 - EFEITO DE ESPÉCIES ACEPTORAS DE ELÉTRONS NA DEGRADAÇÃO DE CÂNFORA POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOLAR.....	60
FIGURA 33 - EFEITO DE ESPÉCIES ACEPTORAS DE ELÉTRONS NA MINERALIZAÇÃO DE CÂNFORA POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOLAR.....	60
FIGURA 34 - ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO E COM OS SEMICONDUTORES IMOBILIZADOS.....	61
FIGURA 35 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA AS ESFERAS DE ALGINATO/TiO ₂	63
FIGURA 36 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA AS ESFERAS DE ALGINATO/ZnO.....	63
FIGURA 37 - ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X PARA AS AMOSTRAS DE ALGINATO.....	64
FIGURA 38 - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CÂNFORA VIA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM SEMICONDUTORES IMOBILIZADOS EM ALGINATO.....	65
FIGURA 39 - ANEL DE BOROSILICATO COM SEMICONDUTOR IMOBILIZADO.....	66
FIGURA 40 - ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X PARA A	

AMOSTRA ANÉIS/TiO ₂	67
FIGURA 41 - ESPECTRO UV-VIS DE SÓLIDOS DOS ANÉIS/TiO ₂	68
FIGURA 42 - ESPECTRO RAMAN DOS ANÉIS/TiO ₂	68
FIGURA 43 - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CÂNFORA, REDUÇÃO DE COT E ADSORÇÃO NO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO ₂ IMOBILIZADO EM ANÉIS DE BOROSILICATO.....	70
FIGURA 44 - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE GEOSMINA PARA O PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO ₂ EM SUSPENSÃO E RADIAÇÃO ARTIFICIAL.....	74
FIGURA 45 - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE 2-MIB PARA O PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO ₂ EM SUSPENSÃO E RADIAÇÃO ARTIFICIAL.....	75
FIGURA 46 - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE GEOSMINA E 2-MIB PARA O PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO ₂ EM SUSPENSÃO E RADIAÇÃO SOLAR.....	76
FIGURA 47 - FLORECIMENTO DE MICROALGAS NO RESERVATÓRIO DO IRAI.....	78
FIGURA 48 - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DA ÁGUA CONTAMINADA PELO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA MEDIADO POR RADIAÇÃO SOLAR.....	81

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

2-MIB – 2-metilisoborneol

AAFC - Agriculture and Agri-Food Canadá

ANA – Agência Nacional das Águas

C - concentração

C_0 – concentração inicial

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

COT – carbono orgânico total

COT_0 - carbono orgânico total inicial

CPC – cilindro parabólico composto

OMS – Organização Mundial da Saúde

POAs - Processos Oxidativos Avançados

SABESP - Companhia de Saneamento do Estado de São Paulo

UNICEF – Fundo das Nações Unidas para a Infância

UV – radiação ultravioleta

UVa – radiação ultravioleta com comprimento de onda entre 300-400nm

UVd – radiação ultravioleta direta

UVg – radiação ultravioleta global

RESUMO

O processo de urbanização afeta de forma direta a qualidade da água dos mananciais que abastecem as cidades, favorecendo a sua eutrofização. Neste caso, a fertilização excessiva da água é proporcionada pela presença de nutrientes (nitrogênio, fósforo e carbono), os quais favorecem o crescimento descontrolado de cianobactérias, algas e plantas aquáticas, as denominadas florações ou “*blooms*”. Além da capacidade de produzirem toxinas, *blooms* de cianobactérias podem causar severos problemas de odor e sabor em corpos d’água. Agentes odoríferos potentes como geosmina (1,10-dimetil-9-decalol) e 2-MIB (2-metilisoborneol) são bastante relatados na literatura, como fonte de odores de terra e mofo, respectivamente, em corpos hídricos. Em função de grande parte das atuais tecnologias de tratamento de água se mostrar ineficiente na remoção de geosmina e 2-MIB, a necessidade de desenvolver novas alternativas de tratamento se torna evidente. Dentro deste contexto, os processos oxidativos avançados apresentam uma interessante potencialidade de aplicação, principalmente em razão da sua já comprovada eficiência de degradação frente a inúmeros substratos resistentes. Neste trabalho, a potencialidade dos processos fotoeletroquímico e fotocatalítico foi investigada, em relação à degradação de soluções aquosas contendo 2-MIB e geosmina. Em etapas preliminares, cânfora foi utilizada como substrato modelo, em razão da sua semelhança estrutural com a molécula de 2-MIB e da sua disponibilidade no mercado nacional. Quando na presença de NaCl, o processo fotoeletroquímico permite a total degradação de cânfora em tempos de reação de 30 minutos, provavelmente em razão de geração eletroquímica de espécies ativas de cloro (ex. hipoclorito), as quais podem ser fotoquimicamente convertidas em espécies de maior poder oxidante (ex. radical cloro). Na presença de Na₂SO₄ nenhum efeito sinérgico foi observado entre processos eletro e fotoquímico. Processos de fotocatalise heterogênea fundamentados no uso de dióxido de titânio e óxido de zinco em suspensão permitem a degradação eficiente da cânfora com remoções superiores à 90% em 30 minutos, principalmente quando assistidos por radiação artificial. Sistemas que utilizam fotocatalisadores suportados alcançam remoções totais de cânfora para 60 minutos de reação quando os semicondutores estão imobilizados em alginato e 30 minutos quando o TiO₂ está imobilizado em anéis de borosilicato. Sistemas utilizando radiação solar apresentam degradações superiores a 90% em tempos de reação de 120 minutos. Dessa forma, observa-se uma menor eficiência de degradação para estes sistemas, envolvendo, entretanto, vantagens de ordem prática que tornam promissora a sua utilização. Na presença de dióxido de titânio em suspensão e de radiação artificial, o processo de fotocatalise heterogênea permite uma total degradação de soluções aquosas contendo geosmina e 2-MIB em 30 minutos. Processos fotocatalíticos assistidos por radiação solar apresentam-se extremamente promissores. Na remediação de águas naturais, artificialmente contaminadas com geosmina e 2-MIB, a presença de matéria orgânica e sólidos em suspensão retarda a degradação, sendo alcançada uma taxa de 80% de remoção dos substratos em 120 minutos, que torna necessária uma expansão no tempo de tratamento.

Palavras-chave: cânfora, 2-MIB, geosmina, processo fotoeletroquímico, Fotocatalise heterogênea

ABSTRACT

The urbanization process directly affects the quality of water-supply sources, favoring its eutrophication. In this case, the extreme fertilization of the water is due to the presence of nutrients such as nitrogen, phosphorous and organic carbon, which leads to an uncontrolled growth of cianobacterias, aquatic seaweed and plants, the so-called "blooms". Besides the production of toxins, blooms of cianobacterias can cause severe problems of odor and flavor in water bodies. Powerful odorous agents such as geosmin (1,10-dimethyl-9-decalol) and 2-MIB (2-methylisoborneol) are related in the literature as a source of land and mildew odor in water bodies, respectively. Most of the current technologies for water remediation has a low efficiency for the removal of geosmin and 2-MIB. In view of this fact, the necessity of new treatment alternatives becomes very evident. In this context, the advanced oxidative processes show an interesting potentiality, mainly because of its recognized degradation efficiency towards several substrates. In this work, the photoelectrochemical and photocatalytic processes were investigated towards the degradation of aqueous solutions containing 2-MIB and geosmin. In preliminary stages, camphor was used as a model substrate mainly on account of its structural similarity with the camphor molecule and its availability in the national market. In the presence of sodium chloride, the photoelectrochemical process allows fast camphor degradation (~100%, 30 minutes), probably in reason of electrochemical generation of active chlorine species (former hypochlorine), which can photochemically converted into powerful oxidant species (radical chlorine). In the presence of an inert electrolyte (sodium sulfate), synergetic effects between electro and photochemical processes were not observed. Heterogeneous photocatalytic processes based on the use of suspended titanium and zinc oxides allowed efficient camphor degradation (<90%, 30 minutes), mainly when assisted by artificial radiation. Systems that use supported photocatalysts or solar radiation presented lower degradation efficiencies (~100%, 120 minutes). However, some practical advantages suggest this process as a promising alternative. In the presence of suspended titanium dioxide and artificial radiation, the photocatalytic process provides an efficient degradation of aqueous solutions containing geosmin and 2-MIB. Photocatalytic processes assisted by solar radiation are extremely promising. In the remediation of artificially contaminated natural waters, the presence of organic matter and suspended solids retarded the degradation process, a fact that required the need for longer treatment times.

Keywords: Camphor, 2-MIB, geosmin, photoelectrochemical process, heterogeneous photocatalysis

1 INTRODUÇÃO

Dentre os inúmeros problemas que afetam a sociedade atual, o processo de contaminação ambiental é um dos mais preocupantes. De maneira geral, observa-se que a saúde de grande parte dos ecossistemas encontra-se comprometida, principalmente em função da exacerbação da atividade industrial, da extensão das áreas de cultivo e da urbanização mal planejada.

As águas naturais vêm sendo sistematicamente agredidas, servindo de vertedouro de resíduos industriais inadequadamente tratados, esgoto sanitário despejado *in natura* e inúmeras substâncias químicas que, utilizadas como agroquímicos, são carregadas pela água de chuva. Nestas condições, a eutrofização de recursos hídricos é uma consequência natural que atenta contra a qualidade deste elemento vital.

Em sistemas eutrofizados, o crescimento de algas e cianobactérias é extremamente favorecido, o que leva à geração de florações que, além de dificultar o tratamento da água, provocam efeitos deletérios de relevância. Dentro deste contexto é possível destacar a geração de toxinas, algumas das quais caracterizam-se por apresentar elevado potencial hepato e neurotóxico (ex. microcistinas). Vários metabólitos secundários que conferem sabor e odor à água são também produzidos em condições de floração (ex. 2-metilisoborneol e geosmina). Uma vez que o limiar de percepção para este tipo de substâncias é extremamente baixo, a sua presença costuma provocar rejeição por parte dos consumidores, o que representa sérios problemas para as empresas de distribuição.

Uma vez que estas substâncias não podem ser eficientemente removidas nas rotinas convencionais de tratamento de água, sendo ainda resistentes à fervura, o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento torna-se fundamental.

Ao longo da última década, inúmeros trabalhos permitiram demonstrar a elevada eficiência de degradação dos processos oxidativos avançados frente a inúmeros substratos de relevância ambiental. Contudo, a sua aplicação em estudos relacionados com a problemática antes relatada é bastante escassa.

Para contribuir com a mitigação da contaminação oriunda de florações de algas e cianobactérias, este trabalho visa estudar a potencialidade dos processos de fotocatalise e fotoeletrocatalise, utilizando como substratos modelo cânfora, 2-metilisoborneol e geosmina.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 QUALIDADE DA ÁGUA

A água é um pré-requisito indispensável à manutenção da vida no nosso Planeta. Entretanto, de acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS) e o Fundo das Nações Unidas para a Infância (UNICEF), aproximadamente 1 bilhão de pessoas vivem em locais onde inexitem redes de abastecimento de água e cerca de 2,4 bilhões de pessoas não têm acesso a redes de coleta de esgoto. Como consequência, 2,2 milhões de pessoas que vivem em países em desenvolvimento, principalmente crianças, morrem todo o ano por doenças associadas diretamente à má qualidade da água, saneamento básico inadequado e/ou falta de higiene (OMS/UNICEF, 2000).

Segundo a Agência Nacional das Águas (ANA), o processo de urbanização afeta de forma direta a qualidade da água dos mananciais que abastecem as cidades (ANA, 2004), acelerando fenômenos deletérios como o processo de eutrofização dos corpos aquáticos. Neste caso, a fertilização excessiva da água é proporcionada pela presença de nutrientes (nitrogênio, fósforo e carbono), levando a um crescimento descontrolado de cianobactérias, algas e plantas aquáticas (Companhia de Saneamento do Estado de São Paulo - SABESP, 2004).

A presença de nutrientes no ambiente aquático é fator essencial para o aparecimento e crescimento de algas. Na ausência destes, o desenvolvimento de organismos não é observado (Oren e Shilo, 1985). Além disso, o surgimento e proliferação de cianobactérias e algas, denominadas florações ou *blooms* (Figura 1), está relacionado também à ocorrência de condições climáticas adequadas. Populações perenes de cianobactérias e algas são observadas em áreas tropicais (Brasil e Austrália), sendo que a proliferação está limitada a períodos moderadamente quentes (Briand et al., 2002).

Observações empíricas e fotos de satélite têm demonstrado a ocorrência de florações ou *blooms* na Tailândia, Fiji, Golfo do México, costa do Atlântico na América do Sul, costa da Índia, Arábia e China (Xiaoyu et al., 2003).

FIGURA 1 - FLORAÇÃO (OU *BLOOM*) DE CIANOBACTÉRIAS OCORRIDA NA FLÓRIDA (ST. JOHN RIVER)



FONTE: <http://www-cyanosite.bio.purdue.edu>

2.2 FITOPLÂNCTON

O plâncton consiste em comunidades de organismos de pequeno tamanho, desde alguns micrômetros até poucos milímetros, que vivem em ambientes aquáticos e que se caracterizam por apresentarem pouca ou nenhuma capacidade de locomoção. Os organismos mais representativos do plâncton compreendem as algas, bactérias, protozoários, rotíferos, cladóceros, copépodos e algumas larvas. O plâncton geralmente constitui a unidade básica da produção de matéria orgânica nos ecossistemas aquáticos. Em presença de nutrientes apropriados e em quantidade suficiente, os componentes vegetais do plâncton são capazes de acumular energia solar luminosa na forma de compostos químicos energéticos, por meio da fotossíntese (Bernardo, 1995).

De acordo com a sua natureza, o plâncton encontra-se dividido em três categorias: bacterioplâncton, zooplâncton (ou plâncton animal) e fitoplâncton (ou plâncton vegetal). Em função de suas características morfológicas, fisiológicas e ecológicas, o fitoplâncton pode ser dividido em grupos como: Cryptophyta, Pyrrophyta, Crysophyta, Euglenophyta, Chlorophyta e Cyanophyta (Bernardo,

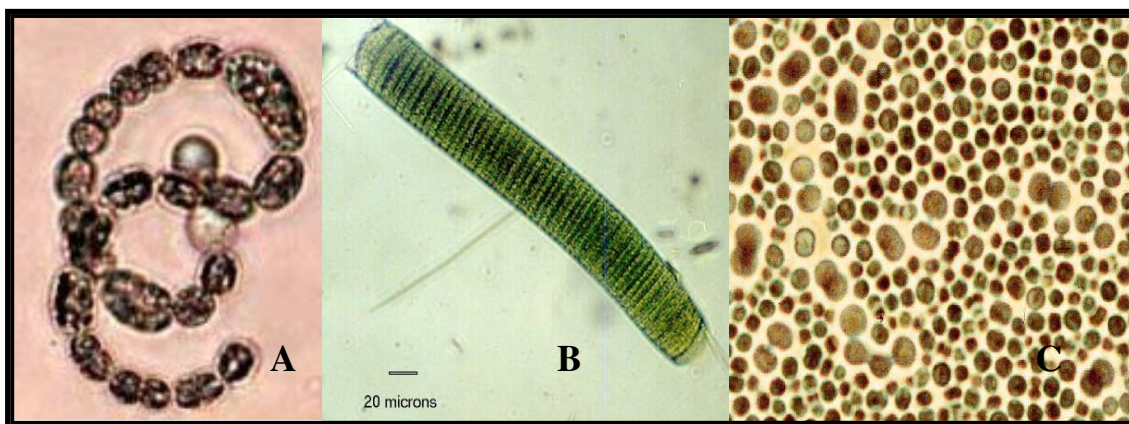
1995), sendo este último um grupo que merece destaque, pelos motivos que serão apresentados a seguir.

2.2.1 Cianobactérias

Cianobactérias, também conhecidas pelas divisões Mixophyta, Schizophyta, Cyanophyta, pertencem ao Reino Eubacteria, Divisão Cyanobacteria. Já foram conhecidas como algas azuis, devido à presença de pigmentos fotossintéticos em suas células e à semelhança superficial com algas verdes eucarióticas (clorofíceas). Apesar de ambos os grupos serem fotossintetizantes, eles são evolutivamente distantes, uma vez que cianobactérias possuem organização celular procariótica, sendo o tamanho a diferença fundamental entre essas e os outros representantes do grupo Eubacteria. Além disso, as cianobactérias não exibem estrutura celular típica de outras algas; por isso, botânicos e bacteriologistas têm discutido muito sobre a sua classificação como algas ou bactérias. Porém apesar de sua condição procariótica, a tendência geral é considerá-las como bactérias (Bernardo, 1995; Garrity, 2001).

As cianobactérias possuem células com paredes delgadas e estão geralmente cobertas por substâncias mucilaginosas que às vezes formam filamentos. As formas filamentosas predominam no grupo, sendo suas principais representantes: *Anabaena*, *Anabaenopsis*, *Aphanizomen*, *Lyngbya* e *Oscillatoria*. As formas cocoidais podem ser constituídas de células únicas ou colônias, onde destacam-se *Microcystis*, *Gomphosphaeria*, *Chroococcus*, *Alphanocapsa* e *Synechoccus* (Bernardo, 1995). Na Figura 2, são apresentadas fotos de filamentos de *Anabaena* e *Oscillatoria* e uma colônia de *Microcystis*.

FIGURA 2 - FILAMENTOS DE (A) *Anabaena circinalis*, (B) *Oscillatoria princeps* E (C) COLÔNIA DE *Microcystis aeruginosa*.



FONTE: <http://www-cyanosite.bio.purdue.edu>

2.3 EFEITO DAS FLORAÇÕES NA QUALIDADE DAS ÁGUAS

Apesar de existirem vários grupos de algas, somente alguns são importantes em termos do impacto que elas podem causar em reservatórios de água potável (Agriculture and Agri-Food - AAFC - Canadá, 2002). Estes gêneros estão descritos no Quadro 1.

Enquanto as algas não produzem compostos tóxicos aos seres humanos ou animais, algumas cianobactérias produzem substâncias que são extremamente tóxicas, capazes de causar sérias complicações e/ou levar à morte. Estes compostos produzidos por cianobactérias são chamados de cianotoxinas (Agriculture and Agri-Food - AAFC - Canadá, 2002). Casos recentes de formação de *blooms* de cianobactérias são descritos pela literatura, relatando-se efeitos hepatotóxicos e neurotóxicos em animais (Xiaoyu et al., 2003). No entanto, o primeiro relato de intoxicação de animais causada por floração de cianobactérias é de 1878, na Austrália, onde morreram ovelhas, cavalos e cães. Desde então, inúmeros casos de intoxicação foram descritos em diversas partes do mundo, como Estados Unidos, Canadá, Argentina, Israel, países

da Europa, China e África do Sul (CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1997).

QUADRO 1 - GRUPOS DE ALGAS QUE COMUMENTE OCORREM EM SISTEMAS DE ÁGUA POTÁVEL

NOME CIENTÍFICO	NOME COMUM
Chlorophytas	Algas verdes
Cryptophytas	Criptomonadas
Dinophytas	Dinoflagelados
Euglenophytas	Euglenóides
Bacillariophytas	Diatomáceas
Chrysophytas	Algas amarelo-esverdeadas

FONTE: Agriculture and Agri-Food - AAFC - Canadá, 2002.

Além da capacidade de produzirem toxinas, *blooms* de cianobactérias podem causar problemas severos de odor e sabor em corpos d'água. Agentes odoríferos potentes como geosmina (1,10-dimetil-9-decalol) e 2-MIB (2-metilisoborneol) são bastante relatados na literatura como fonte de odores de terra e mofo, respectivamente, em corpos hídricos. Esses compostos estão relacionados com a presença de certas populações de cianobactérias (Kenefick et al., 1992), como demonstrado no Quadro 2.

QUADRO 2 - AGENTES ODORÍFEROS E TOXINAS PRODUZIDOS POR CIANOBACTÉRIAS

ORGANISMO	GEOSMINA	2-MIB	TOXINA(S)
<i>Microcystis aeruginosa</i>	N R	N R	microcistinas
<i>Aphanizomenon flos-aquae</i>	R	N R	afatoxinas
<i>Anabaena flos-aquae</i>	R	N R	anatoxinas, microcistinas e neurotoxinas
<i>Anabaena circinalis</i>	R	N R	N R
<i>Lyngbya ssp. majuscula</i> (marinha)	N R	N R	lyngbiatoxina e debromoaplysiatoxina
<i>Lyngbya cryptovaginata</i>	N R	R	N R
<i>Lyngbya aestuarii</i>	R	N R	N R
<i>Oscillatoria ssp.</i>	R	R	N R
<i>Oscillatoria agardhii</i>	R	N R	microcistinas e hepatotoxinas

LEGENDA: R: presença do composto/toxina; N R: inexistência do composto/toxina

FONTE: Kenefick et al, 1992.

2.3.1 Sabor e Odor da Água

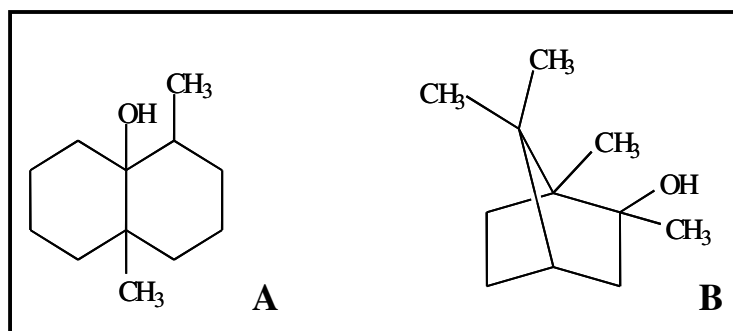
A presença de odor e sabor desagradável em corpos d'água tem sido considerada pelas autoridades como um dos problemas mais significativos que ocorrem em águas destinadas ao consumo humano (Cotsaris et al., 1995).

A origem de contaminantes orgânicos em recursos hídricos pode estar relacionada a um processo de eutrofização natural ou ter origem na descarga industrial de resíduos não tratados e/ou tratados de forma inadequada. Além disso, pode-se destacar como fontes poluidoras a atividade agrícola e a produção de metabólitos por microorganismos heterotróficos presentes em corpos d'água ou no solo (Young et al., 1996).

Foram determinadas cerca de 59 espécies potencialmente contaminantes de corpos aquáticos, as quais afetam diretamente as propriedades organolépticas da água. Dentre estas 59 espécies, podemos destacar alguns contaminantes derivados de atividades industriais e agrícolas como: pesticidas, fenóis, compostos fenólicos clorados e sulfato de alumínio (Young et al., 1996) e alguns contaminantes gerados pelo crescimento de comunidades específicas de microorganismos, como cianobactérias e actinomicetos, dos quais geosmina e 2-MIB são os principais representantes (Watson et al., 2003). Na Figura 3, pode-se observar a estrutura química de ambos compostos.

Tanto a geosmina quanto o 2-MIB são álcoois terciários que podem estar presentes ao longo de todo sistema de distribuição de água, em níveis da ordem de ng.L^{-1} (Cook et al., 2001). No caso da geosmina, pode-se admitir como concentração limiar de odor um valor de 10 ng.L^{-1} (Bowmer et al., 1992). Além disso, é importante ressaltar que a presença destes metabólitos em águas superficiais pode levar a uma ação sinérgica, aumentando a percepção humana dos mesmos (Davies et al., 2004). Algumas propriedades físico-químicas da geosmina e 2-MIB estão expressas no Quadro 3.

FIGURA 3 - ESTRUTURAS QUÍMICAS (A) GEOSMINA E (B) 2-METILISOBORNEOL.



FONTE: Adaptada de Tanaka et al., 1996.

QUADRO 3 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE ALGUNS METABÓLITOS DE ALGAS.

PROPRIEDADE/ COMPOSTO	GEOSMINA (1,10-dimetil-9-decalol)	2-MIB (2-metilisoborneol)
Odor/Sabor	Terra	Mofo
Massa Molecular (g.mol ⁻¹)	182	168
Coefficiente de Partição Log K _{ow}	3,7	3,13
Solubilidade (mg.L ⁻¹) 25°C	150,2	194,5
Pressão de Vapor (atm)	5,49 x 10 ⁻⁵	6,68 x 10 ⁻⁵
Constante de Henry (atm.m ⁻³ .mol ⁻¹)	6,66 x 10 ⁻⁵	5,76 x 10 ⁻⁵

FONTE: Young e Suffet, 1999.

2.3.2 Origens de Geosmina e 2-MIB

Muitas rotas biossintéticas estão envolvidas na síntese de compostos que conferem sabor e odor as águas contaminadas por algas e cianobactérias. Duas classes de compostos podem ser distinguidas, a partir de diferenças essenciais em seus processos de formação (Jüttner, 1995):

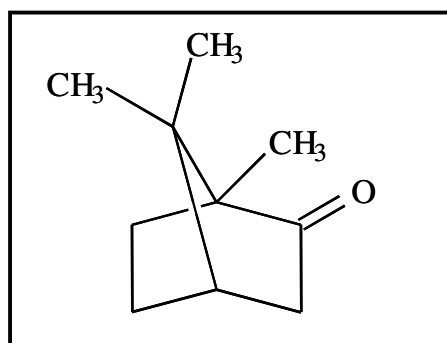
Inicialmente temos um grupo de compostos sintetizados durante o crescimento normal de algas e cianobactérias, os quais são depositados no interior das células ou excretados destas. Esse grupo caracteriza-se por monoterpenos, sesquiterpenos, terpenóides, metabólitos secundários e produtos de bioconversão e fermentação (Jüttner, 1995).

Um segundo grupo de compostos ocorre apenas em situações onde a integridade celular é destruída e a lipoxigenase e caroteno oxigenase estão em atividade. Como resultado desta ação enzimática temos como produtos compostos

de baixa massa molecular, oriundos da clivagem de ácidos graxos e carotenóides (Jüttner, 1995).

Estudos de labilidade com actinomicetos apresentaram a geosmina como um sesquiterpeno irregular, resultante da clivagem de um grupo isopropil em um eudesmanóide bicíclico ou precursor germacranóide monocíclico. Na mesma rota sintética, o 2-MIB é produzido a partir da metilação de um monoterpene (Jüttner, 1995). A cânfora (Figura 4) foi identificada como um precursor do 2-MIB (Hrudey et al., 1992). Além disso, estudos revelaram que a cânfora pode ser um dos subprodutos de biodegradação do 2-MIB (Tanaka et al., 1996).

FIGURA 4 - ESTRUTURA QUÍMICA DA CÂNFORA.



FONTE: Adaptada de Tanaka et al., 1996.

A síntese de geosmina e 2-MIB por actinomicetos e cianobactérias pode ocorrer a partir de sesquiterpenos *via* a rota de isoprenóides (Utkilen e Froshaug, 1992) ou pela rota sintética do ácido mevalônico (Oikawa et al., 1999).

A função desempenhada pela geosmina no metabolismo de cianobactérias pode ser compreendida através de sua estrutura química, que é muito similar a do retinol (vitamina A) e do beta-caroteno. O beta-caroteno é tido como um protetor de organismos procariontes em relação aos efeitos nocivos da luz. Portanto, é possível, que a geosmina beneficie espécies de cianobactérias de forma similar ao beta-caroteno. Além disso, acredita-se que a geosmina funcione como um antibiótico, a

medida em que reduz populações de fungos e bactérias parasitas que se opõem ao crescimento das cianobactérias (Sklenar e Horne, 1999).

2.4 TRATAMENTOS CONVENCIONAIS DA ÁGUA

Uma problemática enfrentada pelos órgãos responsáveis pela distribuição de água à população deve-se ao fato de compostos como geosmina e 2-MIB persistirem após cloração que é o tratamento convencional de purificação da água (Kenefick et al., 1992; Izagirre e Taylor, 1995).

Para a remoção efetiva destes compostos durante o processo de tratamento faz-se necessário o emprego de tratamentos adicionais (Davies et al., 2004). Neste sentido, muitas alternativas estão sendo empregadas.

Para complementar os tratamentos convencionais e permitir a eliminação de compostos como geosmina e 2-MIB, algumas alternativas já foram propostas. A utilização de carvão ativado em pó, por exemplo, mostrou-se eficiente na remoção dos contaminantes. Entretanto, a completa remoção dos poluentes só é possível com a utilização de grandes quantidades de sorvente (Cook et al., 2001), o que encarece bastante o tratamento.

Outros processos físicos orientados à eliminação de espécies voláteis (ex. *air stripping*) não são efetivos para contaminantes como geosmina e 2-MIB, uma vez que o baixo valor da constante de Henry (Quadro 3), parâmetro que indica a solubilidade dos gases a uma determinada pressão parcial (Kim et al., 1997), desfavorece o processo.

Adicionalmente, é relevante salientar que as tecnologias fundamentadas em processos físicos somente permitem a transferência dos poluentes, o que implica na necessidade de procedimentos auxiliares que permitam o tratamento das fases sólidas (carvão ativado) e gasosas (ar atmosférico).

Estudos envolvendo a degradação biológica de geosmina e 2-MIB, principalmente utilizando-se sistemas de lodo ativado, têm sido reportados na literatura especializada. Infelizmente, estes substratos se apresentam extremamente

resistentes à ação dos microorganismos (Saito et al., 1999; Huck et al., 1999), provavelmente em razão da natureza da sua estrutura química.

Embora a oxidação química tenha proporcionado resultados satisfatórios, a sua utilização deve ser avaliada com extremo cuidado, principalmente em razão da presença de metabólitos que, ao degradar, podem formar espécies mais tóxicas do que os compostos de partida. Esta ressalva é particularmente importante no caso da cloração, processo este que pode levar à geração de compostos orgânicos clorados (Petersoni et al., 1995).

Em muitos estudos, o processo de ozonização tem viabilizado uma efetiva destruição de compostos que conferem odor e sabor à água potável (Ando et al., 1992). Em outros casos, o ozônio tem levado a um incremento na biodegradabilidade dos substratos, muitas vezes triplicando a eficiência de processos biológicos posteriores (Schröder, 1996). Infelizmente, aspectos negativos como microfoculação de algas (Edzwald, 1993) e baixa eficiência do processo na presença de matéria orgânica natural (Ho et al., 2002) têm sido freqüentemente relatados.

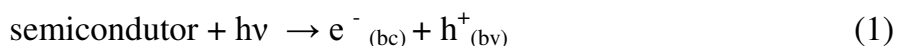
Tratamentos químicos também são utilizados para controle da população de cianobactérias. Entretanto, a utilização de algicidas (ex. CuSO_4) torna-se imprópria, uma vez que algumas espécies de cianobactérias produtoras de geosmina e 2-MIB apresentam resistência a este tipo de agentes químicos. Nestes casos, a utilização de elevadas doses de algicida pode levar à contaminação dos organismos presentes no meio aquático, como por exemplo peixes (Izaguirre et al., 1992).

2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)

Os processos oxidativos avançados são, por definição, aqueles em que o radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$) participa como principal agente oxidante. Trata-se de uma espécie de elevado poder oxidativo ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$), que deve ser produzido *in situ* e que permite a completa mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, em tempos relativamente curtos (Andreozzi et al., 1999).

2.5.1 Fotocatálise Heterogênea

O processo de fotocatálise heterogênea ocorre mediante a absorção de um fóton com energia igual ou superior à energia do *bandgap* do semiconductor empregado. Neste caso, um elétron da banda de valência (BV) é promovido para a banda de condução (BC), gerando uma lacuna na banda de valência do semiconductor (Grela et al., 2001).



As espécies fotogeradas podem participar de reações redox com diversas espécies químicas, uma vez que a lacuna na banda de valência é fortemente oxidante e o elétron na banda de condução é moderadamente redutor. Em sistemas aquosos, os constituintes mais importantes são a água, o oxigênio molecular e outras espécies dissolvidas, eventualmente contaminantes a serem removidos do sistema. As lacunas podem reagir diretamente com o poluente adsorvido ao semiconductor, no entanto normalmente a reação processa-se em meio aquoso, favorecendo a oxidação das moléculas de água ou grupos hidroxila superficiais pela lacuna fotogerada. Conseqüentemente, formam-se radicais hidroxila (HO•) na superfície do catalisador (Grela et al., 2001):



Estes radicais são altamente reativos frente à maioria das moléculas orgânicas e inúmeras espécies inorgânicas. No primeiro caso, reações de abstração de hidrogênio ou de adição às duplas ligações, ou ainda à anéis aromáticos, promovem a oxidação de substratos mediante a formação de radicais livres que reagem facilmente com o oxigênio dissolvido, formando espécies instáveis que fragmentam até alcançar, eventualmente, a sua completa mineralização. Desta maneira, os compostos orgânicos

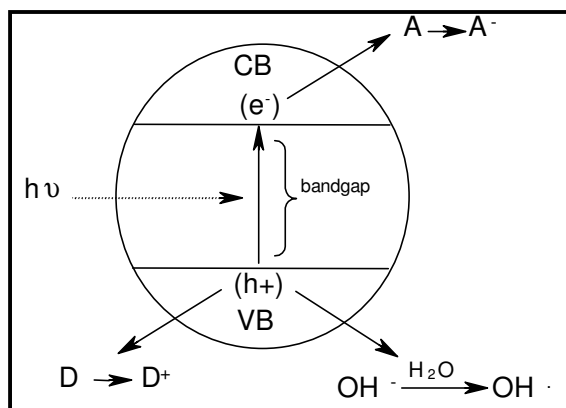
podem ser oxidados levando à formação de dióxido de carbono, água e ácidos inorgânicos. Adicionalmente, os elétrons na banda de condução livres ou presos na superfície, reduzem o O_2 adsorvido para formar radical superóxido que reduz a probabilidade de recombinação do par elétron-lacuna (Grela et al., 2001):



Além disso, o radical superóxido pode reagir com diversas espécies ou gerar radicais hidroxila. Alternativamente, os elétrons podem reagir com espécies oxidantes presentes no sistema (Grela et al., 2001).

Normalmente, os fotocatalisadores utilizados neste tipo de processo correspondem a óxidos semicondutores como: TiO_2 (forma cristalina anatase e rutilo), ZnO e Fe_2O_3 ; além de outras espécies menos frequentes como: CdS e WO_3 , utilizados na forma de fina suspensão. Com exceção do CdS e Fe_2O_3 , todos os semicondutores de uso freqüente apresentam um *bandgap* na região ultravioleta próxima. Desta forma, a sua ativação é dependente do fornecimento de radiação artificial, usualmente proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de baixa pressão (Kunz et al., 2002). Uma representação esquemática do processo de fotocatalise heterogênea é apresentada na Figura 5.

FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.



LEGENDA: Sendo, A: Espécie aceptora ; D: Espécie doadora.

FONTE: Kunz et al, 2002.

A primeira publicação sobre a utilização do processo de fotocatalise heterogênea para a degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa como gasosa, deve-se a Carey em 1976. Desde então, o processo fotocatalítico para a purificação de águas vem sendo estudado arduamente (Blanco-Gálvez et al., 2001).

Muitos estudos descrevem a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea na destruição de poluentes orgânicos, mesmo em concentrações muito baixas. Além disso, uma variedade grande de compostos químicos tóxicos tem sido degradada por fotocatalise heterogênea, demonstrando assim a aplicabilidade deste processo. No Quadro 4 estão descritos alguns poluentes orgânicos degradados por fotocatalise heterogênea (Hermann et al., 1993).

QUADRO 4 - POLUENTES ORGÂNICOS DEGRADADOS PELO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.

CLASSE DE COMPOSTOS	EXEMPLOS
Alcanos	Isobutano, pentano, heptano, ciclohexano e parafinas.
Aloalcanos	Mono, di, tri e tetracloro-metano, tribromo-metano, 1,1,1-trifluor-2,2,2-tricloro-etano.
Álcoois alifáticos	Metano, etanol, propanol, glucose.
Ácidos carboxílicos alifáticos	Fórmico, etanóico, propanóico, oxálico, butírico, málico.
Alquenos	Propeno, ciclohexeno.
Aloalquenos	1,2-dicloroetileno, 1,1,2-tricloroetileno
Aromáticos	Benzeno, naftaleno
Aloaromáticos	Clorobenzeno, 1,2-diclorobenzeno.
Nitroaloaromáticos	Dicloronitrobenzeno
Compostos fenólicos	Fenol, hidroquinona, catecol, nitrofenol,...
Alofenol	Pentaclorofenol, 4-fluorfenol, 2,3,4-clorofenol.
Amidas	Benzamidas
Ácidos carboxílicos aromáticos	Benzóico, ftálico, salicílico, m- e p-hidroxibenzóico, clorobenzóico, aminobenzóico.
Surfactantes	Dodecilsulfato de sódio, polietilenoglicol, dodecilbenzeno sulfonato de sódio, trimetil fosfato, tetrabutílamônio fosfato.
Herbicidas/Pesticidas	Atrazina, prometron, propetryne, bentazon, 2,4-D, monuron, DDT...
Corantes	Azul de metileno, Rodamina B, fluoresceína...

FONTE: Hermann et al., 1993.

Estudos destacam algumas vantagens da utilização da fotocatalise heterogênea, principalmente com o uso de TiO_2 . Dentre outras, destacam-se (Hermann et al., 1993):

- Estabilidade química do TiO_2 em água e sob radiação UV;
- Baixa inibição por íons, geralmente presentes em água;
- Baixo custo do TiO_2 e
- Observação de uma completa mineralização de muitos poluentes orgânicos.

Dentre as principais desvantagens associadas ao uso de processos de fotocatalise heterogênea, é possível destacar:

- Utilização de fontes artificiais de radiação o que acaba encarecendo o processo;
- Baixo rendimento quântico do processo para elevadas concentrações de fotocatalisador, em razão da baixa penetração da radiação em um meio que contém uma fina suspensão de partículas opacas;
- Necessidade de agentes seqüestrantes de elétrons (tipicamente oxigênio), de maneira a favorecer o processo de separação de cargas e aumentar o tempo de vida do par elétron-lacuna;
- Dificuldade na remoção dos fotocatalisadores, uma vez terminado o processo.

Para contornar os inconvenientes acima salientados, que dificultam extremamente o desenvolvimento de sistemas para operação em grande escala (Zhu et al., 2000; Zamora et al., 1997), várias alternativas têm sido propostas, dentre as quais se destacam a utilização de radiação solar (Malato et al., 1998), emprego de semicondutores imobilizados (Parra et al., 2004) e de processos fotoeletroquímicos (Palombari et al., 2002).

2.5.1.1 Processos de fotocatalise heterogênea utilizando-se radiação solar

A tecnologia fotoquímica solar pode ser definida como uma tecnologia que coleta de forma eficiente fótons oriundos da radiação solar, os quais são introduzidos em reatores onde promovem reações químicas específicas (Parra, 2001).

Atualmente, muitos estudos remetem à utilização de processos oxidativos avançados que utilizam a radiação solar em substituição à radiação artificial, por esta representar um gasto adicional ao processo. Além disso, a possibilidade de utilização da radiação solar como fonte primária de energia outorga-lhe um importante e significativo valor ambiental, fazendo com que o processo constitua-se em um claro exemplo de tecnologia sustentável (Blanco-Gálvez et al., 2001).

A luz solar pode proporcionar uma radiação com comprimento de onda superior a 300 nm, a qual pode ser utilizada em processos de fotocatalise heterogênea bem como para processos de catálise homogênea (foto-Fenton) (Malato et al., 2003).

O planeta Terra recebe uma quantidade muito elevada de energia solar que varia de $1,7 \times 10^{14}$ até $1,5 \times 10^{18}$ kWh por ano. O comprimento de onda da radiação oriunda da atmosfera está entre 200 e 50000 nm. No entanto, estes valores podem ser reduzidos para a faixa de 300 a 3000 nm quando alcançam a superfície da Terra, depois que parte desta radiação é absorvida por diferentes componentes presentes na atmosfera (por exemplo: oxigênio, dióxido de carbono, aerossóis, nuvens, etc). Estudos realizados na Plataforma Solar de Almeria, na Espanha, indicam que o espectro da radiação direta (UVd) e o espectro de radiação global (UVg) varia de 22 a 46 W.m^{-2} , respectivamente, entre 300 e 400 nm (raios UVA). Estes dois valores dão uma idéia da energia recebida do sol e que está disponível para reações de fotocatalise com semicondutores. É importante considerar, entretanto, que os valores da radiação UV variam de acordo com a localização geográfica, hora do dia e estação do ano (Parra, 2001).

O primeiro reator solar em escala de engenharia para desinfecção de águas foi desenvolvido por Sandia National Laboratories (Estados Unidos) no final da década de oitenta. Este consistia em um coletor solar térmico com formato parabólico que foi

inicialmente modificado no refletor solar e no receptor solar, dado que necessitava ser transparente para que a luz incidisse diretamente no poluente a ser tratado. Deve-se notar que a fotocatalise é um processo fotônico, diferentemente dos processos térmicos pré-existentis de aproveitamento da energia solar (Parra, 2001).

Posteriormente, muitos conceitos diferentes aliados a geometrias variadas têm sido propostos e estudados em todo o mundo visando um incremento no desempenho e redução de custos e a viabilização de sistemas solares de desinfecção. Neste sentido, algumas considerações a respeito da radiação (se esta é ou não concentrada), o tipo de superfície refletora, a rota de circulação do resíduo no reator e como o catalisador é empregado, são pontos chave para o estudo de tecnologias solares (Parra, 2001).

Atualmente, pelo conhecimento e experiência acumulada nos últimos 10 anos em pesquisas com aplicação de fotocatalise solar para desinfecção de águas contaminadas, pode-se considerar que a tecnologia solar representa uma alternativa satisfatória para a destruição de poluentes tais como: fenóis, agrotóxicos, hidrocarbonetos halogenados, antibióticos e outros compostos bioquímicos e farmacêuticos (Parra, 2001).

Por representar uma tecnologia extremamente atrativa do ponto de vista ambiental, a utilização de processos de fotocatalise solar está despertando interesse de algumas indústrias. Um exemplo relevante é a instalação em Arganda del Rey (Madri, Espanha), em 1999, da primeira planta industrial de fotocatalise solar do mundo (Figura 6). Nesta situação a energia solar é captada mediante coletores do tipo Cilindro Parabólico Composto (CPC) desenhados e otimizados para aquele processo (Blanco-Gálvez et al., 2001).

FIGURA 6 - PLANTA EXPERIMENTAL INDUSTRIAL DE FOTOCATÁLISE SOLAR (ARGANDA DEL REY, MADRI), COM UM CAMPO SOLAR DE 100 m² DE COLETORES CPC.



FONTE: Blanco-Gálvez et al., 2001.

2.5.1.2 Processos de fotocatalise heterogênea com semicondutor imobilizado

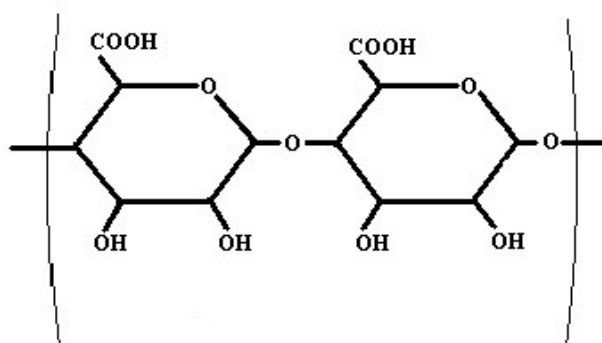
Com o intuito de solucionar inconvenientes como a dificuldade na remoção dos fotocatalisadores uma vez terminado o processo, muitos estudos remetem à utilização de suportes inertes nos quais o semicondutor é imobilizado. Diferentes sistemas de imobilização vêm sendo estudados, sendo que os principais trabalhos nesta área envolvem a utilização de cerâmica, fibra de vidro, vidro, quartzo, carvão ativado e zeólitas (Couto et al., 2002).

2.5.1.2.1 Imobilização em alginato de cálcio

O alginato é um biopolímero natural extraído de algas marrons, o qual tem sido amplamente utilizado como matriz para suporte e/ou liberação controlada de uma variedade muito grande de agentes biológicos. Os polímeros de alginato são uma

família de polissacarídeos lineares, que contêm uma variação de resíduos de ácidos β -D-manurônico e α -L-gulurônico (Figura 7). Muitas propriedades fazem do alginato uma matriz bastante interessante, como: estabilidade em solução aquosa e a possibilidade de imobilização em temperaturas moderadas, sem a participação de solventes orgânicos (Gombotz e Wee, 1998).

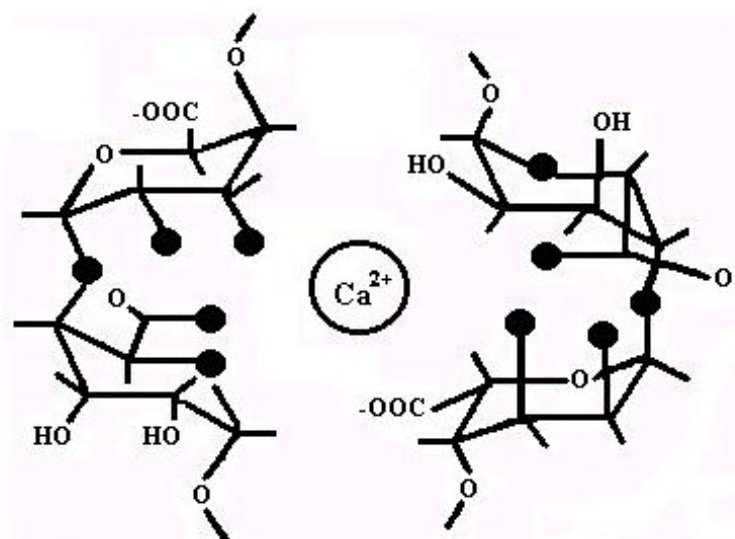
FIGURA 7 - ESTRUTURA QUÍMICA DO ALGINATO



FONTE: Adaptada de Gombotz e Wee, 1998.

Processos Fenton fotoassistidos, mediados por íons ferro encapsulados em alginato, foram utilizados com sucesso para degradação de compostos aromáticos (Kiwi et al., 2000). Neste mesmo sentido, foram relatados estudos de utilização do alginato para remoção de espécies metálicas. Devido ao arranjo espacial dos resíduos de ácidos β -D-manurônico e α -L-gulurônico na cadeia polimérica, o aprisionamento de metais como íons cálcio é comum (Figura 8). Na presença de soluções contendo outras espécies iônicas (como íons arsênio), trocas entre estas espécies são muito frequentes (Min e Hering, 1998).

FIGURA 8 - INTERAÇÃO QUÍMICA DOS ÍONS CÁLCIO COM ESTRUTURA QUÍMICA DO ALGINATO



FONTE: Adaptada de Gombotz e Wee, 1998.

A imobilização de ZnO em alginato foi testada e demonstrou-se eficiente para a degradação de espécies orgânicas, associada a uma redução significativa de toxicidade (Couto et al., 2002). No entanto, nenhuma menção à imobilização de outros semicondutores, como o TiO_2 , foi encontrada na literatura especializada.

2.5.1.2.2 Imobilização em anéis de borosilicato

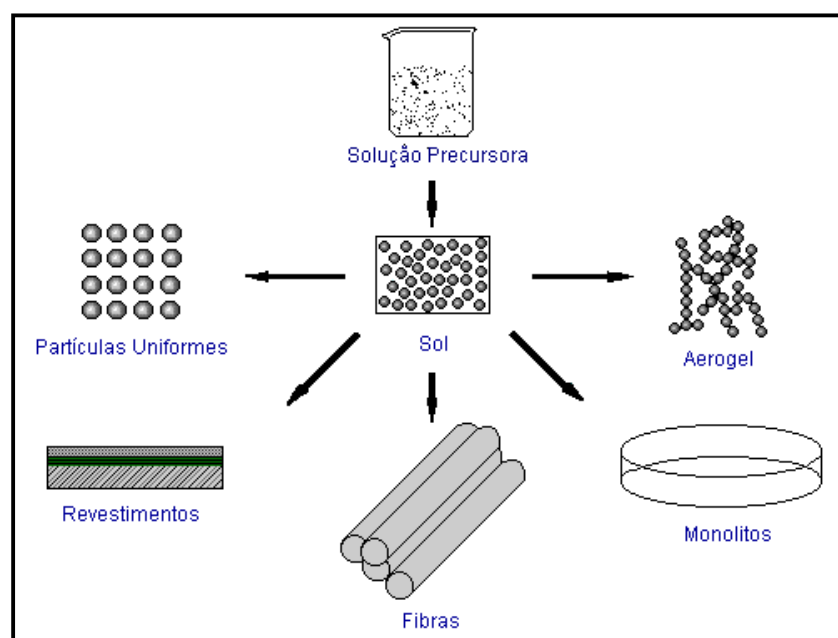
O vidro é, sem dúvida, o suporte mais utilizado para deposição de fotocatalisadores. O sucesso destes recobrimentos está relacionado com a grande aderência entre o semicondutor e o vidro (tanto no vidro branco como no vidro tipo Pyrex ou borosilicato). Esta aderência é atribuída a interações entre as partículas do catalisador e o vidro durante o tratamento térmico. No caso do borosilicato, a temperatura máxima é próxima aos 500 °C. Nos processos que envolvem o uso de quartzo, o tratamento térmico pode ser levado até 1100 °C (Candal et al., 2001).

Com vistas a aplicações práticas, diferentes tipos de suporte de vidro foram estudados. No caso do tratamento de gases, é muito importante contar com uma grande área superficial. Isto é conseguido, por exemplo, utilizando anéis de vidro ou fibras de vidro recobertas com o fotocatalisador. Em ambos casos, a luz pode propagar-se

através do substrato, melhorando seu aproveitamento. Estes materiais são utilizados com êxito em dispositivos comerciais para a purificação de ar. No entanto, até o momento ainda não se conhecem aplicações comerciais para estes materiais em sistemas de tratamento de águas. Nestes casos, é muito importante observar o efeito abrasivo da água, que remove o recobrimento do semiconductor com o tempo de uso. Também pode ocorrer um efeito de envenenamento do catalisador por acumulação de subprodutos de oxidação, sendo que este efeito também ocorre quando o semiconductor é utilizado em forma de suspensão fina. Entretanto, nestes casos, este fenômeno é mais perceptível em razão da área exposta do catalisador ser menor (Candal et al., 2001).

O processo de síntese mais utilizado para produção do óxido é, sem dúvida, o processo sol-gel (Sonawane et al., 2002; Modestov e Lev, 1998). Inúmeras metodologias de deposição dos semicondutores em materiais de vidro são relatadas, tendo destaque o processo *dip coating* (Bozzi et al., 2004; Fernández et al., 1995) e filmes (Sirisuk et al., 1999; Yeber et al., 1998). A Figura 9 apresenta uma representação esquemática da utilização de óxidos semicondutores obtidos pelo processo sol-gel.

FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE ÓXIDOS SEMICONDUCTORES OBTIDOS PELO PROCESSO SOL-GEL



FONTE: Castro, 2004.

No processo sol-gel, as partículas do fotocatalisador são geradas no próprio meio dispersante tendo alcóxidos de metais como os principais precursores. O processo de formação das películas envolve os seguintes passos:

- i) hidrólise do precursor com formação de grupos OH terminais;
- ii) condensação por formação de ligações $\equiv\text{Metal-O-Metal}\equiv$ com perda de água;
- iii) condensação cruzada com formação de polímeros ou partículas submicrométricas;
- iv) gelação com formação de uma estrutura tridimensional;
- v) desidratação e densificação por aquecimento.

O tamanho das partículas e as características dos filmes dependem das condições de síntese do sol (Candal et al., 2001).

No caso de filmes, a interação entre o material suporte e a película pode ocorrer através de mudanças na estrutura eletrônica e cristalina do fotocatalisador, afetando sua atividade catalítica. No caso do TiO_2 , a temperatura de transição anatase-rutilo aumenta consideravelmente quando o TiO_2 está suportado sobre vidro, vidro condutor ou ligas homogêneas de metais. A interação entre o material-suporte e a película provém de dois fenômenos. Por um lado, a formação de uniões químicas entre o material-suporte e o TiO_2 modificam as propriedades eletrônicas da região interna da película de TiO_2 . Estudos demonstraram que a formação de uniões Si-O-Ti em TiO_2 suportado sobre quartzo diminui a carga positiva sobre o Ti (IV), tendo como consequência um maior grau de covalência da união, que adquire um arranjo tetraédrico; estes efeitos produzem uma diminuição na mobilidade dos elétrons (Candal et al., 2001).

Por outro lado, a migração de íons do material-suporte sobre a película, durante o tratamento térmico, também afeta as propriedades do TiO_2 . Quando se utilizam materiais-suporte de vidro, o Na^+ migra para a película. O mesmo ocorre com ferro e cromo quando se utilizam ligas como material-suporte. Neste caso, estas espécies

estranhas presentes na película podem atuar como centros de recombinação, diminuindo a atividade fotocatalítica do TiO_2 (Candal et al., 2001).

2.5.2 Processos Fotoeletroquímicos

Nos últimos anos, os processos fotoeletroquímicos têm sido extensivamente utilizados em estudos de remediação de resíduos, principalmente porque a sua concepção permite contornar os principais inconvenientes apresentados pela fotocatalise heterogênea.

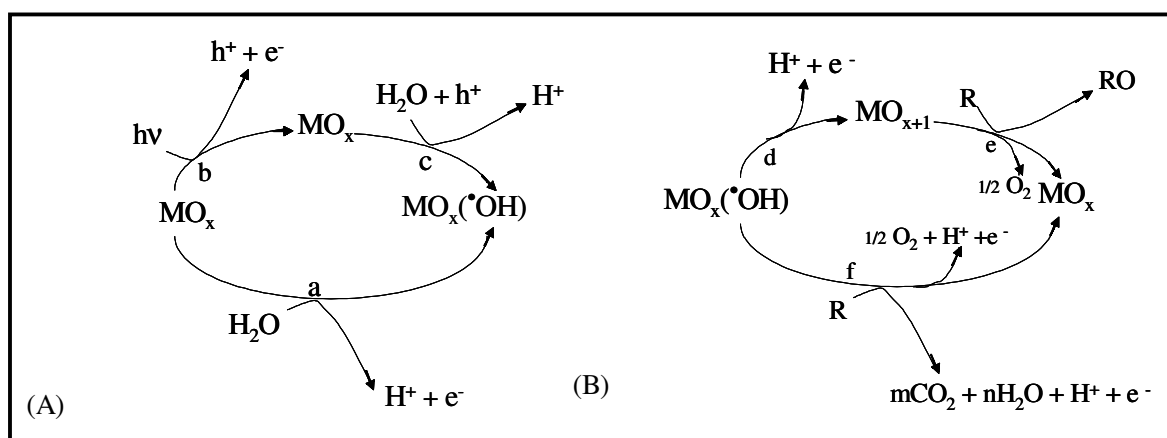
Neste tipo de processo, o semicondutor (usualmente TiO_2) é utilizado na forma de filme fino, suportado em um material condutor (usualmente titânio). Além do processo fotoquímico, viabilizado pela utilização de fontes artificiais de radiação, uma componente eletroquímica é incorporada, fornecendo-se um potencial externo. Em teoria, o processo de fotocatalise se processa de forma convencional, enquanto que a aplicação de um potencial externo favorece o processo de separação de cargas e, conseqüentemente, a geração de radical hidroxila. Na prática, o mecanismo de degradação é mais complexo, envolvendo reações eletroquímicas diretas e indiretas, que acabam por produzir efeitos sinérgicos de extrema relevância (Pelegrini et al., 1999).

Eletrodos de óxidos de metal que levam à oxidação direta são chamados de “ativos” (ex. SnO_2 e RuO_2), e os que promovem oxidações indiretas são denominados “inertes” ou “não-ativos” (ex. TiO_2) (Simond et al., 1997; Ardizzone e Trasatti, 1996).

As principais reações envolvidas em um processo fotoeletrolítico genérico são mostradas na Figura 10. Na eletrólise, a descarga de moléculas de água na superfície do ânodo de óxido metálico (MOx) forma radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que são fisicamente adsorvidos (a). A incidência de radiação ($h\nu$) sobre a superfície do filme semicondutor leva à formação do par elétron/lacuna com a promoção de elétrons para a banda de condução, como mostrado em (b). A lacuna formada (h^+) possibilita a descarga anódica da água, de acordo com o processo representado em (c). Os radicais hidroxila adsorvidos no óxido podem transformar-se em óxidos superiores promovendo a

oxidação gradativa, conforme apresentado na Figura 10B, processos (d) e (e), ou podem oxidar compostos orgânicos (R) diretamente, como mostra o processo (f). As equações (e) e (f) ocorrem com simultânea evolução de oxigênio (Bertazzoli e Pelegrini, 2002).

FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO NO PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO.



FONTE: Bertazzoli e Pelegrini, 2002.

O processo fotoeletroquímico apresenta um conjunto de características promissoras, o que faz com que possa ser considerado uma alternativa interessante para o desenvolvimento de rotinas de tratamento. Em geral, o processo se mostra eficaz na degradação de poluentes orgânicos persistentes (ex. corantes têxteis), promovendo completa degradação dos substratos e proporcionando significativa redução da demanda química de oxigênio em sistemas de relativa simplicidade operacional (Lima, 2002).

Até onde foi possível investigar, a utilização destes processos para degradação de espécies que conferem sabor e odor à água não tem sido relatada na literatura.

3 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho consiste em verificar o potencial de alguns processos oxidativos avançados, principalmente fotocatalise heterogênea e processo fotoeletroquímico, em relação à degradação de substratos que caracterizam a contaminação de águas por cianobactérias (ex. 2-MIB e geosmina).

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Em função do objetivo geral acima citado, foram desenvolvidos os seguintes objetivos específicos:

- i. Implementação de metodologias analíticas para quantificação dos substratos de interesse e controle dos processos de degradação;
- ii. Desenvolvimento de estudos preliminares para otimização dos processos de fotocatalise heterogênea (TiO_2 e ZnO) e fotoeletroquímico em reatores fotoquímicos de bancada, utilizando-se como substrato padrão a cânfora;
- iii. Utilização dos sistemas de melhor desempenho em estudos de degradação de geosmina e 2-MIB, utilizando-se reatores fotoquímicos de bancada;
- iv. Utilização dos sistemas de melhor desempenho em estudos de remediação de água contaminada por cianobactérias, focalizando-se a degradação de geosmina e 2-MIB.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES E MATERIAIS

Os substratos padrão, cânfora (grau farmacêutico), geosmina e 2-metilisoborneol (Sigma), foram utilizados em solução aquosa, sendo preparados em água destilada. Nos estudos envolvendo cânfora partia-se de uma concentração inicial do substrato de interesse de 50 mg.L^{-1} . Nos estudos envolvendo geosmina e 2-MIB partia-se de uma concentração inicial de ambos substratos de interesse de $50 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$.

Para o processo de fotocatalise heterogênea utilizou-se TiO_2 (Degussa P25), ZnO (MERSE), alginato de sódio (VETEC, grau analítico), álcool etílico (VETEC, grau analítico) e butóxido de titânio (DuPont, 99%). O oxigênio foi proveniente da empresa White Martins, sendo de grau comercial.

Nos processos de extração por solventes utilizou-se diclorometano (VETEC, grau analítico). Nas análises cromatográficas foi utilizado n-octanol (General Purpose Reagente).

Nas determinações cromatográficas, todos os gases utilizados foram fornecidos pela AGA (Curitiba, Brasil).

Os demais reagentes (ácidos, bases e sais) foram de grau analítico.

4.2 TRATAMENTO FOTOELETROQUÍMICO

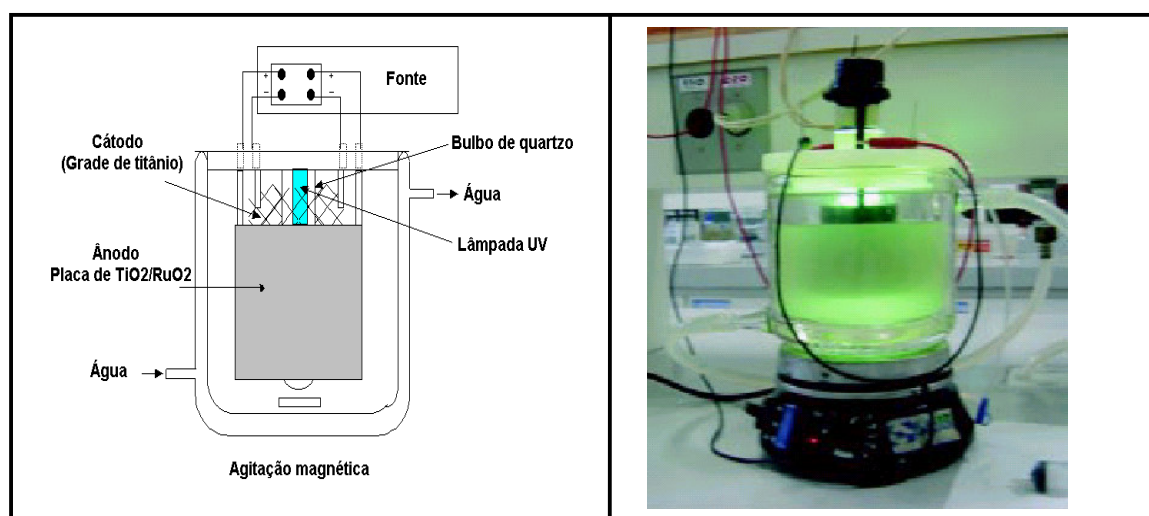
Os estudos foram conduzidos em um reator de vidro de 750 mL de capacidade, equipado com agitação magnética e camisa para refrigeração por água. Os eletrodos foram produzidos em formato cilíndrico, sendo arranjados concêntricamente e separados por uma distância de 1 cm. O ânodo correspondeu a um eletrodo comercial do tipo DSA[®] (placa de $\text{Ti/RuO}_2\text{TiO}_2$ em uma proporção 30:70, respectivamente e uma área total de 138 cm^2), gentilmente fornecido pela De Nora do Brasil Ltda., enquanto que o cátodo corresponde a uma tela de titânio, gentilmente fornecida pela Titânio do Brasil Ltda. A radiação foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de

mercúrio comercial de 125 W, inserida no centro do reator, com ajuda de um bulbo de quartzo. Esta lâmpada apresenta o máximo de emissão de radiação centrado em um comprimento de onda de 254 nm. A densidade de corrente foi mantida constante (10 mA.cm^{-2}) com ajuda de uma fonte externa (EMG 18131). Uma representação esquemática do sistema é apresentada na Figura 11.

Nos estudos envolvendo fotólise, apenas a lâmpada foi acionada. No processo de fotocatalise heterogênea, o ânodo foi exposto à radiação proveniente da lâmpada, sem circulação de corrente. No processo de eletrólise, a placa contendo os óxidos de titânio e rutênio funcionou como ânodo e a tela de titânio como cátodo, sistema este alimentado pela fonte externa. Finalmente, o processo fotoeletroquímico foi estudado em idêntica configuração, desta vez em conjunto com a radiação emitida pela lâmpada.

Em todos os casos, alíquotas foram tomadas em intervalos de tempo pré-estabelecidos, sendo posteriormente submetidas à análise.

FIGURA 11 - ESQUEMA (A) E FOTO (B) DO REATOR FOTOELETROQUÍMICO.



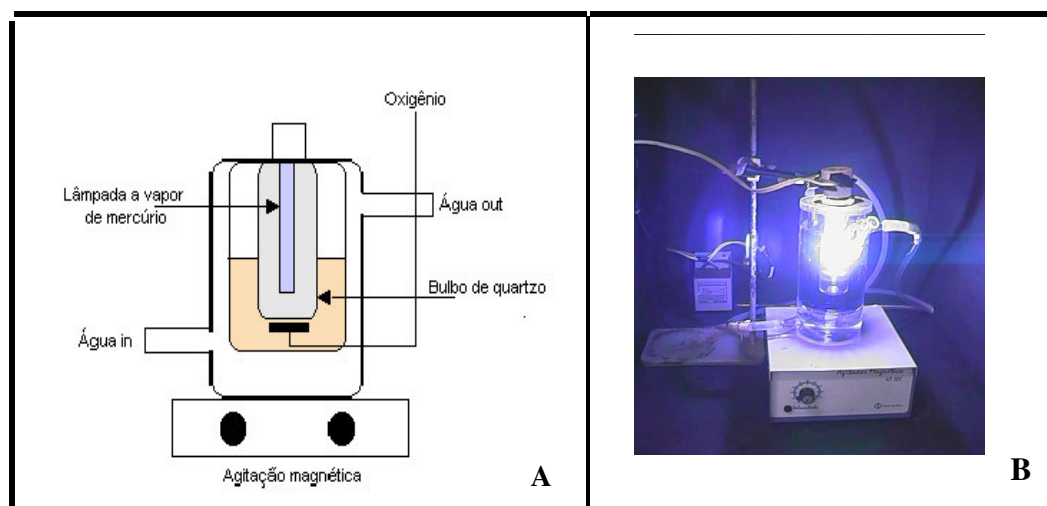
FONTE: Lima, 2002.

4.3 TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO COM RADIAÇÃO ARTIFICIAL

Os estudos foram conduzidos em um reator fotoquímico convencional de bancada (300 mL de capacidade), equipado com refrigeração por água, agitação magnética e sistema de oxigenação (Figura 12). A radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo. Neste reator, amostras de 250 mL, em valores otimizados de pH, foram adicionadas de quantidades otimizadas de semicondutor (livre ou imobilizado), e borbulhadas com oxigênio comercial (vazão: 45 mL.min⁻¹).

Em todos os casos, alíquotas foram tomadas em intervalos de tempo pré-estabelecidos, sendo posteriormente submetidas à análise.

FIGURA 12 - ESQUEMA (A) E FOTO (B) DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA.



FONTE: Zamora, P. P.

4.4 TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO COM RECIRCULAÇÃO

Os estudos foram conduzidos em um reator fotoquímico comercial UMEX[®] de 500 mL de capacidade, que opera com radiação ultravioleta gerada por ativação

com microondas (Figura 13). Neste sistema, amostras de 2 L foram recirculadas, na ausência de oxigênio comercial.

FIGURA 13 - REATOR FOTOQUÍMICO COM RECIRCULAÇÃO

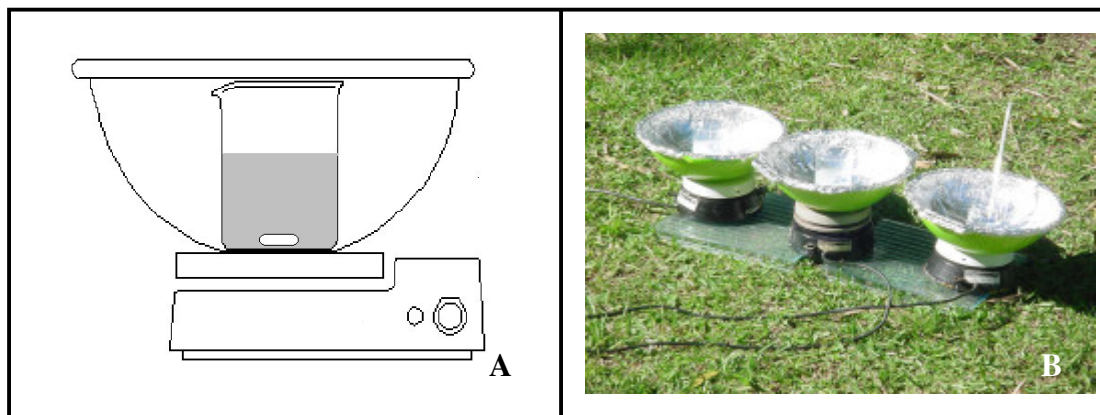


FONTE: Vaz, 2004

4.5 TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO COM RADIAÇÃO SOLAR

Os estudos foram conduzidos em um reator fotoquímico de bancada (250 mL de capacidade), equipado com agitação magnética e com abertura superior. A radiação solar foi concentrada por um coletor solar parabólico revestido por alumínio (Figura 14). Neste reator, amostras de 250 mL foram adicionadas de quantidades otimizadas de semicondutor. Os estudos foram realizados entre os meses de setembro a fevereiro, preferencialmente em dias claros, sendo realizados todos os testes entre 11:00 e 15:00 horas.

FIGURA 14 - ESQUEMA (A) E FOTO (B) DO REATOR FOTOQUÍMICO SOLAR.



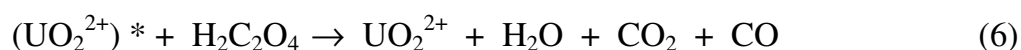
FONTE: a autora

4.6 CARACTERIZAÇÃO ACTINOMÉTRICA DOS REATORES

O rendimento fotônico apresentado pelos sistemas de irradiação utilizados, isto é, a fração de fótons incidentes que efetivamente é absorvida pelo sistema, foi determinada com auxílio do par actinométrico oxalato-uranila ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{UO}_2^{2+}$), utilizando-se procedimento descrito na literatura (Curcó et al., 1996).

O reagente utilizado para este experimento foi preparado a partir de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ previamente seco a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas, e $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, na proporção molar 6:1.

A absorção de um quantum de luz ativa o íon uranilo, levando-o a um estado eletronicamente excitado que, posteriormente, transfere a sua energia para uma molécula de ácido oxálico que se decompõe de acordo com as reações apresentadas abaixo. Trata-se de uma reação conhecida, que apresenta um rendimento quântico de 0,5, na faixa espectral compreendida entre 200 e 436 nm.



A reação actinométrica foi conduzida nos reatores estudados, nas mesmas condições em que foram utilizados nos estudos de degradação. A concentração de oxalato remanescente foi determinada por titulação permanganométrica.

Na Tabela 1, apresenta-se uma breve descrição dos reatores e o valor da eficiência fotônica determinado para cada sistema.

TABELA 1 - ACTINOMETRIA DOS REATORES ESTUDADOS

REATOR	DESCRIÇÃO	EFICIÊNCIA FOTÔNICA
Fotoeletroquímico	750 mL, lâmpada à vapor de mercúrio (125 W), agitação, resfriamento	$3,93 \cdot 10^{-5} \text{ E.s}^{-1}$
Fotocatalítico	250 mL, lâmpada à vapor de mercúrio (125 W), agitação, resfriamento	$9,7 \cdot 10^{-5} \text{ E.s}^{-1}$
UMEX [®]	2 L, operado em modo de recirculação	$1,67 \cdot 10^{-5} \text{ E.s}^{-1}$
Solar	250 mL, agitação, teste realizado com tempo bom (céu aberto com poucas nuvens e média da radiação UVa incidente de 38 W.m^{-2}) no mês de setembro das 11:00 às 12:00 horas.	$1,01 \cdot 10^{-5} \text{ E.s}^{-1}$

4.7 PROCEDIMENTOS PARA IMOBILIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

4.7.1 Imobilização em Alginato de Cálcio

A imobilização de ambos semicondutores (TiO₂-Degussa P25 e ZnO-Merse) em alginato de sódio foi conduzida de acordo com procedimento descrito por Couto et al (2002). Para a preparação da matriz de suporte, uma solução 3% (m.v⁻¹) de alginato de sódio foi preparada e o fotocatalisador foi adicionado posteriormente na proporção de 1g de semicondutor para cada litro de dispersão de alginato de sódio. A emulsão

formada foi vigorosamente homogeneizada e as esferas de alginato foram produzidas por gotejamento em uma solução aquosa de cloreto de cálcio a 2% (m.v⁻¹), a temperatura de 4 a 10 °C.

4.7.2 Imobilização em Anéis de Borosilicato

A impregnação de TiO₂ em anéis de borosilicato foi conduzida de acordo com metodologia adaptada de Yeber et al (1998). Para tanto, os anéis limpos e secos foram colocados em contato por 45 minutos com uma solução 5% (v.v⁻¹) de butóxido de titânio em etanol. Posteriormente, os anéis foram levados à mufla por 30 min, a temperatura de 450 °C. O procedimento foi repetido quatro vezes.

4.8 MÉTODOS FÍSICOS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos fotocatalisadores imobilizados foi realizada por meio das análises descritas a seguir:

4.8.1 Difractometria de Raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um aparelho Shimadzu XRD-6000, utilizando-se radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem de 40 KV e corrente de 40 mA. As análises foram realizadas à temperatura ambiente.

4.8.2 Fluorescência de Raios-X

As medidas de fluorescência de raios-X de energia dispersiva foram gentilmente realizadas pela Profa. Dra. Maria Izabel Maretti Silveira Bueno (IQ, UNICAMP), em equipamento Shimadzu-EDX 700.

4.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em microscópio JEOL, com as amostras suportadas em fitas de Cu. Foram utilizados aumentos de 50, 500 e 2000 vezes para alginato e aumentos de 10, 250 e 900 vezes para anéis de vidro. Para todas as amostras foram realizadas análises de mapeamento químico.

4.8.4 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento Renishaw Raman Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio ótico com resolução espacial de 1,0 μm com laser de Ar ($\lambda = 514 \text{ nm}$) com potência incidente de 50% e 10 acumulações. A faixa espectral analisada foi de 200 a 1000 cm^{-1} .

4.8.5 Espectroscopia Eletrônica

Os espectros UV-Vis foram obtidos em um equipamento Shimadzu UV-2401 PC, na região de 190-800 nm para as amostras sólidas e/ou em forma de pó; como referência, utilizou-se o ar.

4.9 CONTROLE ANALÍTICO

A eficiência das metodologias de tratamento propostas foi avaliada em função dos seguintes parâmetros experimentais:

4.9.1 Extração dos Substratos em Estudo

Para viabilizar a análise cromatográfica posterior, nos estudos envolvendo cânfora, esta foi extraída da solução aquosa por meio de uma rotina de extração

líquido-líquido assistida por efeito *salting-out*, estabelecida a partir do trabalho de Johnsen et al. (1987). Inicialmente, amostras de 10 mL de cânfora foram adicionadas de $\text{NaCl}_{(s)}$ até quase saturação. Posteriormente, as amostras foram extraídas com duas porções de 2 mL de diclorometano. As fases orgânicas foram reunidas, secas em sulfato de sódio anidro e levadas até volume final de 5 mL. Para a validação desta metodologia, realizaram-se testes preliminares com soluções aquosas de cânfora em diferentes concentrações de 5, 10 e 50 mg.L^{-1} em duplicata, calculando-se uma eficiência média de recuperação de 83%.

Nos estudos envolvendo geosmina e 2-MIB, a extração foi realizada a partir de 200 mL de amostra e porções de 10 mL de diclorometano. Após secagem em sulfato de sódio anidro, a fase orgânica foi levada até volume de aproximadamente 500 μL , utilizando-se rotaevaporador. Para a validação desta metodologia, realizaram-se testes preliminares com soluções aquosas de geosmina e 2-MIB, em diferentes concentrações de 5 e 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em duplicata. A eficiência média de recuperação foi de 50%.

4.9.2 Análise Cromatográfica

As análises cromatográficas envolvendo cânfora foram realizadas em um cromatógrafo a gás marca Shimadzu (modelo 14B), equipado com um detector de ionização em chama (FID) e um integrador de área marca Shimadzu modelo CRGA. Uma coluna capilar (30m x 0.25 mm) DB-Wax (J & W Scientific) foi utilizada em todas as análises. O fluxo do gás carreador (N_2) foi mantido constante durante o processo (5 mL/min, medido a 50°C). Hidrogênio (28 mL/min) e ar sintético (300 mL/min) foram usados como gases auxiliares para o detector. Para as análises, o injetor foi aquecido a 100°C e o detector a 250°C. O programa de temperatura do forno foi o seguinte: temperatura inicial 90°C, por 7min, uma rampa de aquecimento de 5°Cmin⁻¹ até 160°C, por 2min, e finalmente outra rampa de 20°Cmin⁻¹ até 210°C, por 2min. Para minimizar problemas de repetibilidade da injeção manual, optou-se por utilizar o n-octanol como padrão de referência.

O intervalo de trabalho foi estabelecido entre 5 e 50 mg.L⁻¹, após realização de testes prévios para observação do limite de detecção inferior da curva analítica. A confecção da mesma permitiu determinar um coeficiente de correlação linear dos dados de 0,99085 e um coeficiente de variação médio de 2,5 %. Um cromatograma típico desta análise pode ser visto no anexo.

As análises cromatográficas envolvendo geosmina e 2-MIB foram realizadas em um cromatógrafo a gás marca Varian (modelo CP3800), equipado com um detector de massas (modelo SATURN 2000). Uma coluna capilar (30m x 0.25 mm) CP-SIL 8CB (Chrompak) foi utilizada em todas as análises. O fluxo do gás carreador (He) foi mantido constante durante o processo (2mL/min). Para as análises, o injetor foi aquecido a 300°C. O programa de temperatura do forno foi o seguinte: temperatura inicial 35°C com rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 230°C, por 1,5min, e finalmente outra rampa de 20°C.min⁻¹ até 300°C, por 5min. Para minimizar problemas de repetibilidade da injeção manual, optou-se por trabalhar com a cânfora como padrão de referência.

O intervalo de trabalho foi estabelecido entre 5 e 15 mg.L⁻¹ para ambos substratos, após realização de testes prévios para observação do limite de detecção inferior das curvas analíticas. A confecção das mesmas permitiu determinar um coeficiente de correlação linear dos dados para o MIB de 0,98148 e para a geosmina de 0,98911 e um coeficiente de variação médio para o MIB de 1,9% e para a geosmina de 0,5%.

Torna-se importante reiterar que as análises cromatográficas de geosmina e MIB foram viabilizadas pelo desenvolvimento de técnicas de extração com pré-concentração dos substratos em estudo. Como partia-se de uma solução com concentração inicial máxima de 50 µg.L⁻¹ de MIB e 50 µg.L⁻¹ de geosmina, foi necessário estabelecer a rotina de extração descrita anteriormente, no item 4.9.1, a qual permitia uma concentração de 200 vezes dos substratos.

4.9.3 Carbono Orgânico Total (COT)

As determinações de carbono orgânico total foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total Shimadzu TOC-VCPH, fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas e na determinação de CO_2 por espectroscopia no infravermelho.

Foram confeccionadas duas curvas de calibração. Para o carbono orgânico preparou-se uma curva a partir de um padrão de biftalato de potássio, cobrindo-se a faixa 5-200 mg.L^{-1} . Para o carbono inorgânico foi preparada uma curva com um padrão misto de Na_2CO_3 e NaHCO_3 , na faixa compreendida entre 5 e 200 mg.L^{-1} . O coeficiente de variação médio estabelecido para análises de COT foi de 2%.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, é importante reiterar que, embora os objetivos do trabalho estejam relacionados com a degradação de geosmina e 2-MIB, grande parte dos estudos foi realizada utilizando-se cânfora como substrato modelo. Além de apresentar uma estrutura química bastante similar ao 2-MIB, a cânfora tem sido reconhecida como precursor metabólico (Hrudey et al., 1992) e subproduto da sua biodegradação (Tanaka et al., 1996). Adicionalmente, a cânfora pode ser facilmente adquirida no mercado nacional, com pureza e custo compatível com esta proposta de trabalho.

5.1 PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO

Inicialmente, o efeito das variáveis pH, concentração de eletrólito (Na_2SO_4) e densidade de corrente (J) foi avaliado, utilizando-se um sistema de planejamento fatorial de experimentos. As variáveis estudadas foram definidas a partir de experiências preliminares do grupo bem como os níveis selecionados (Lima, 2002).

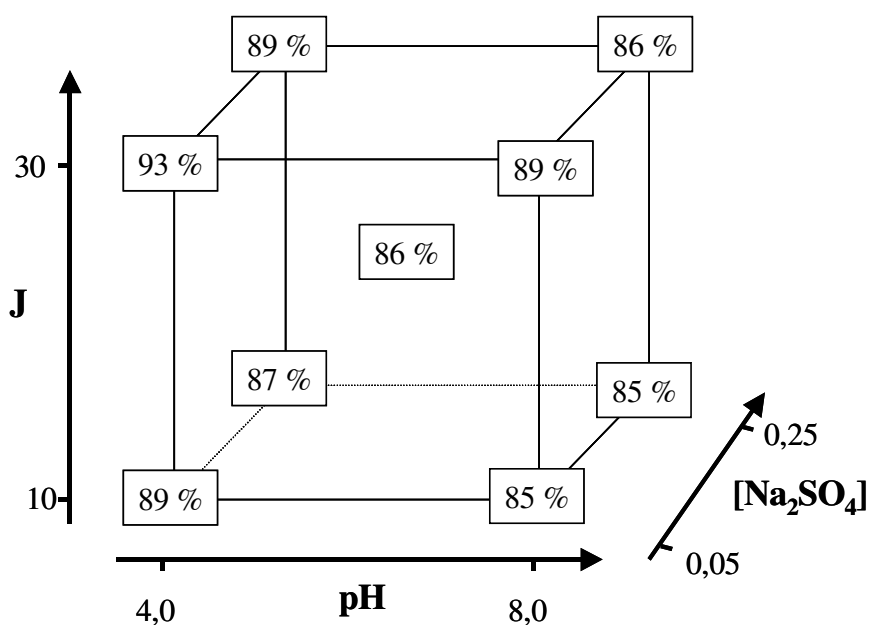
O desenho experimental é apresentado na Tabela 2. Para uma melhor visualização, os resultados referentes a estes experimentos são apresentados na Figura 15 na forma de um diagrama de representação geométrica. Os resultados foram expressos na forma de porcentagem de degradação de cânfora para um tempo de reação de 30 minutos. O ponto central foi realizado em duplicata e a partir destes resultados determinou-se o desvio padrão.

A partir dos valores calculados para os diversos efeitos, é possível observar que nenhuma variável influencia significativamente a eficiência de degradação do processo, a qual se apresenta elevada para todas as condições ensaiadas. De maneira geral, é aceito que a eficiência do sistema relaciona-se estreitamente com a densidade de corrente aplicada e com a concentração do eletrólito (Pelegrini et al., 1999; Zhang et al., 2004; Poznyak et al., 1998). Apesar destes efeitos não terem sido estatisticamente relevantes, uma leve melhora na eficiência do processo foi verificada para maiores valores de densidade de corrente.

TABELA 2 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA OTIMIZAÇÃO PARA O PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO COM Na_2SO_4

VARIÁVEIS/NÍVEIS	-	0	+
PH	4	6	8
$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ (mol.L^{-1})	0,05	0,15	0,25
J (mA.cm^{-2})	10	20	30
EXPERIMENTO	pH	$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$	J
1	-	-	-
2	-	-	+
3	-	+	-
4	-	+	+
5	+	-	-
6	+	-	+
7	+	+	-
8	+	+	+
9	0	0	0

FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 PARA O PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO COM Na_2SO_4 NA DEGRADAÇÃO DE CÂNFORA



NOTA: Condições experimentais: Cânfora: 50 mg.L^{-1} , 750 mL; Tempo de reação: 30 minutos
 Efeitos: pH: $-3,2 \pm 2,5$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: $-2,2 \pm 2,5$; J: $2,75 \pm 2,5$;
 pH x $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: $0,75 \pm 2,5$; pH x J: $0,25 \pm 2,5$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ x J: $1,25 \pm 2,5$;
 pH x $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ x J: $0,25 \pm 2,5$

Sendo assim, um segundo planejamento fatorial foi realizado, fixando-se o pH (5,2) e incorporando maiores valores de densidade de corrente e de concentração de eletrólito. O desenho experimental apresenta-se na Tabela 3. Novamente o desvio padrão foi determinado com base nos resultados da duplicata do ponto central.

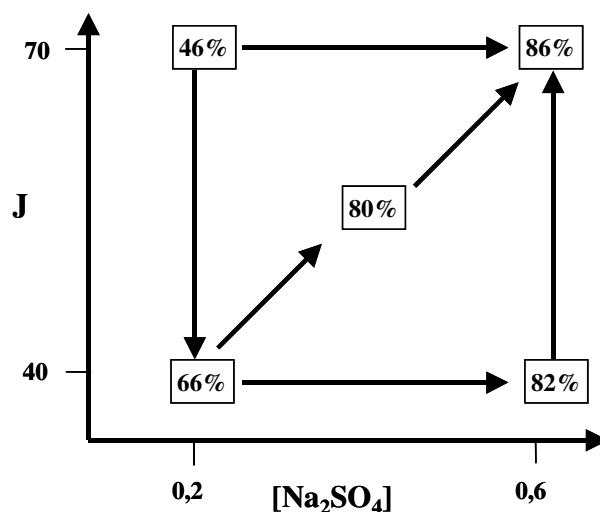
Os resultados (Figura 16) indicaram um efeito positivo da concentração de eletrólito (28 pontos percentuais), um efeito negativo da densidade de corrente (-8 pontos percentuais) e um efeito de interação significativo entre estas variáveis (12 pontos percentuais). Adicionalmente, todos os resultados de degradação foram significativamente inferiores aos observados no estudo anterior, o que definitivamente demonstra um comportamento anômalo em relação à literatura.

TABELA 3 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA AMPLIAÇÃO DA OTIMIZAÇÃO PARA O PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO COM Na_2SO_4

VARIÁVEIS/NÍVEIS	-	0	+
$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ (mol.L^{-1})	0,2	0,4	0,6
J (mA.cm^{-2})	40	55	70
EXPERIMENTO	$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$		J
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	+
4	+	+	+
5	0	0	0

Visando encontrar explicações para esta anomalia, um estudo de degradação prolongado foi realizado, utilizando-se as condições de maior eficiência de degradação, isto é, densidade de corrente de 30 mA.cm^{-2} , concentração de Na_2SO_4 de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e pH 5,2. Uma vez que a degradação por processo fotoeletroquímico envolve sinergia entre o processo eletrolítico (somente fluxo de corrente), fotolítico (somente fluxo de radiação) e fotocatalítico (fluxo de radiação na presença de eletrodo fotocatalisador), um estudo sequencial envolvendo a avaliação do efeito isolado de cada processo foi realizado.

FIGURA 16 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 PARA A AMPLIAÇÃO DO PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO COM Na_2SO_4 NA DEGRADAÇÃO DE CÂNFORA

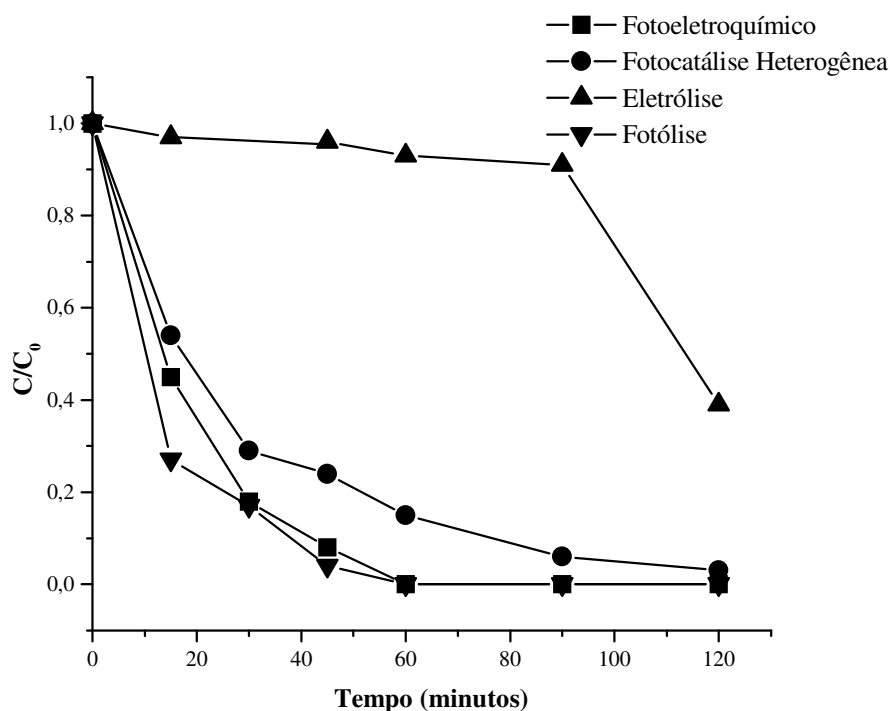


NOTA: Condições experimentais: Cânfora: 50 mg.L^{-1} , 750 mL; Tempo de reação: 30 minutos
 Efeitos: $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: 28 ± 2 ; J: $-8,0 \pm 2$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] \times \text{J}$: 12 ± 2 ;

Em primeiro lugar, os resultados revelam um efeito bastante discreto do processo eletrolítico, com degradações inferiores a 10% nos primeiros 90 minutos de tratamento (Figura 17). Uma segunda observação relevante relaciona-se à semelhança no desempenho dos processos assistidos por radiação. Esta observação, além de demonstrar a inexistência de efeitos sinérgicos entre a foto e a eletrocatalise, demonstra que grande parte da capacidade degradativa do sistema é devida à elevada fotossensibilidade da molécula de cânfora.

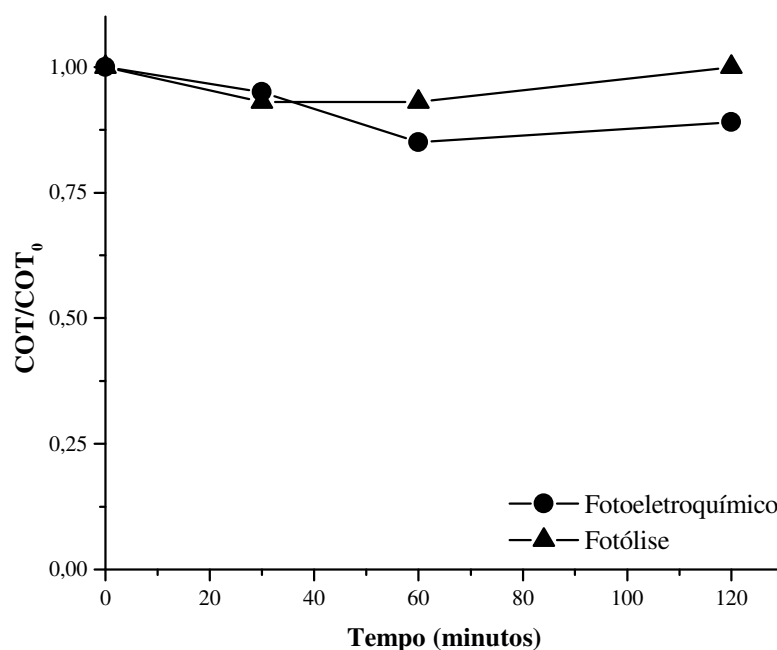
O monitoramento do teor de carbono orgânico total confirma a baixa eficiência do processo fotoeletroquímico (Figura 18), e demonstra que, mesmo permitindo uma completa degradação de cânfora, a radiação ultravioleta não promove graus de mineralização significativos.

FIGURA 17 - RESULTADO DO ESTUDO DOS PROCESSOS ISOLADOS NA DEGRADAÇÃO DE CÂNFORA



NOTA: Condições experimentais: concentração inicial de Cânfora: 50 mg.L⁻¹, volume: 750 mL; pH:5,2; J:30 mA.cm⁻²; [Na₂SO₄]: 0,05 mol.L⁻¹

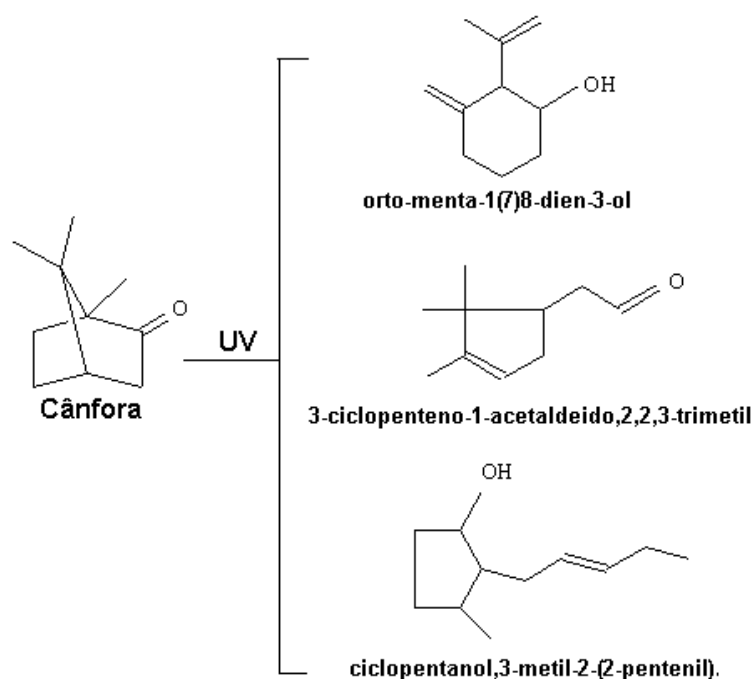
FIGURA 18 - REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL PARA O PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO E FOTÓLISE



NOTA: Condições experimentais: concentração inicial de Cânfora: 50 mg.L⁻¹, volume: 750 mL; pH:5,2; J:30 mA.cm⁻²; [Na₂SO₄]: 0,05 mol.L⁻¹

Estudos complementares, realizados por cromatografia de fase gasosa acoplada à espectrometria de massas, permitiram identificar intermediários da degradação fotolítica de cânfora, dentre os quais se destacam os apresentados na Figura 19. As condições experimentais foram modificadas com o intuito de retardar o processo de degradação. Para tanto, partiu-se de uma concentração inicial de cânfora de 1000 mg.L⁻¹. Os intermediários identificados correspondem a tempos de reação de 15, 30 e 45 minutos.

FIGURA 19 - PRODUTOS IDENTIFICADOS NA DEGRADAÇÃO FOTOLÍTICA DE CÂNFORA



NOTA: Condições experimentais: concentração inicial de Cânfora: 1000 mg.L⁻¹, volume: 250 mL; pH:5,2; intermediários de degradação para tempos de reação de 15, 30 e 45 minutos.

Entende-se que dois tipos de inconvenientes contribuem para a baixa eficiência de degradação observada: fatores que dificultam a ocorrência de processos fotocatalíticos e fatores que diminuem a eficiência dos processos eletroquímicos. Dentro do primeiro grupo destaca-se a disponibilidade de uma fina camada de semicondutores na superfície do eletrodo, enquanto que no segundo seriam as dificuldades na transferência de massa entre solução e eletrodos, em função da total

conversão de cânfora (Butterfield et al., 1997; An et al., 2002).

Visando melhorar a eficiência de degradação do processo, estudos complementares foram realizados na presença de NaCl como eletrólito. Em geral, processos eletroquímicos aplicados na presença de cloreto costumam apresentar uma elevada eficiência de degradação, principalmente graças à contribuição de reações indiretas, como as salientadas a seguir:



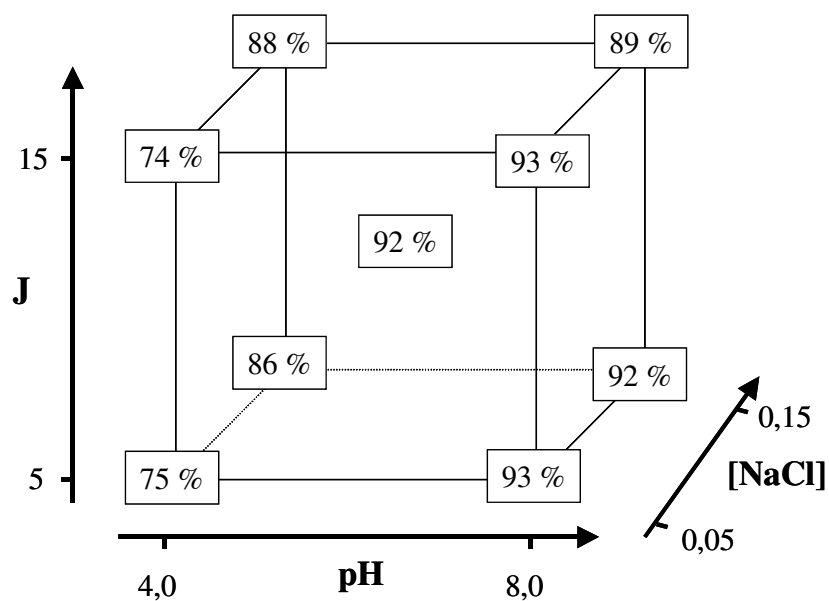
Em muitas situações, eletro-oxidações indiretas podem ser conduzidas com elevada eficiência quando espécies como íons cloreto estão presentes no meio reacional. As reações envolvidas podem levar à geração de espécies cloradas de elevado potencial de oxidação, como ácido hipocloroso ($E^\circ=1,5 \text{ V}$) ou íon hipoclorito ($E^\circ=0,89 \text{ V}$) (Szpyrkowicz et al., 2001; Chiang et al., 1995; Tauchert et al., 2006).

Inicialmente, as variáveis pH, densidade de corrente e concentração de NaCl foram otimizadas por um sistema de planejamento fatorial (Tabela 4). Os resultados, expressos na forma de porcentagem de cânfora degradada após tratamento de 10 minutos, são apresentados na Figura 20. O ponto central foi realizado em duplicata e a partir destes resultados determinou-se o desvio padrão.

TABELA 4 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RESPOSTAS DA OTIMIZAÇÃO PARA O PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO COM NaCl

VARIÁVEIS/NÍVEIS	-	0	+
PH	4	6	8
[NaCl] (mol.L ⁻¹)	0,05	0,10	0,15
J (mA.cm ⁻²)	10	20	30
<i>EXPERIMENTO</i>	pH	[NaCl]	J
1	-	-	-
2	-	-	+
3	-	+	-
4	-	+	+
5	+	-	-
6	+	-	+
7	+	+	-
8	+	+	+
9	0	0	0

FIGURA 20 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2³ PARA O PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO COM NaCl NA DEGRADAÇÃO DE CÂNFORA



NOTA: Condições experimentais: Cânfora: 750 mL, 50 mg L⁻¹; Tempo de reação: 10 minutos

Efeitos: pH: 11± 4; [NaCl]: 5± 4; J: -0,5±4;

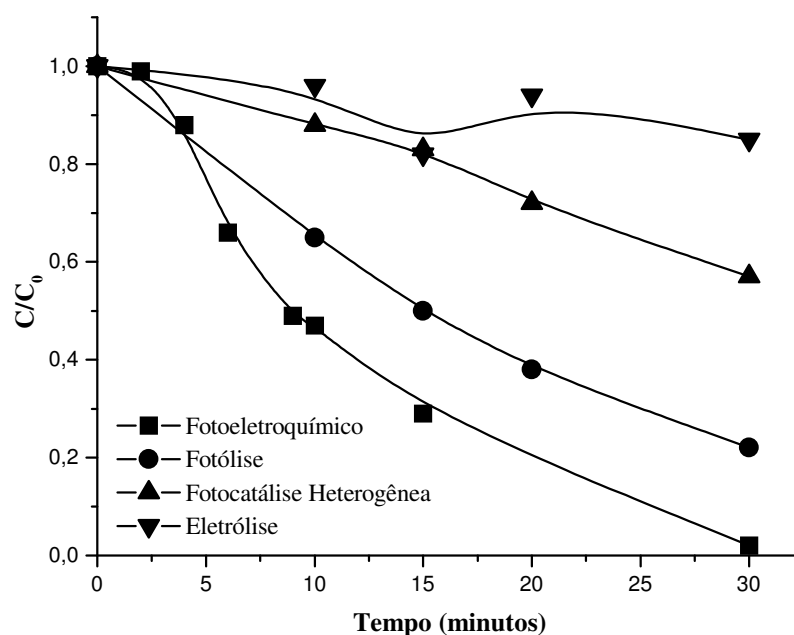
pH x [Na₂SO₄]: -7,5± 4; pH x J: -1,0±4; [Na₂SO₄] x J: 0,0±4;

pH x [Na₂SO₄] x J: 36±4

Em primeiro lugar, observa-se uma elevada eficiência de degradação de cânfora em todas as condições ensaiadas, principalmente no quadrante direito, que representa os ensaios realizados em pH 8. Neste valor de pH, a degradação apresenta-se máxima (93%), com pouca influência da densidade de corrente ou da concentração do eletrólito.

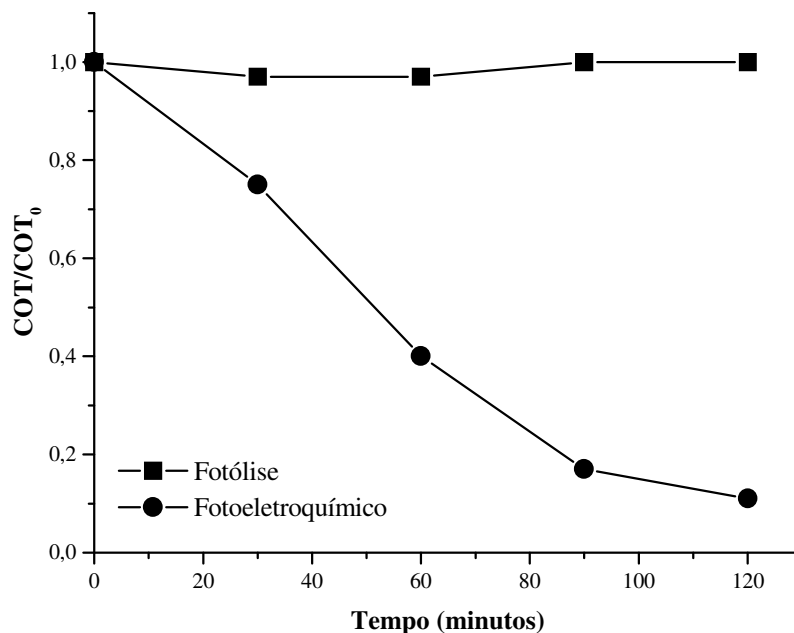
Avaliando-se separadamente o efeito de cada processo na degradação da cânfora (Figura 21), observa-se, novamente, que o processo eletroquímico isolado pouco contribui para a degradação, apesar de levar à geração de espécies fortemente oxidantes. Desta vez, diferenças significativas são observadas entre os processos fotoeletroquímico e de fotólise, o que sugere a existência de um efeito sinérgico que propicia a completa degradação fotoeletroquímica da cânfora em tempos de reação de apenas 30 minutos. Adicionalmente, mineralizações superiores a 90% foram registradas nestas condições experimentais, em tempos de reação de 120 minutos (Figura 22).

FIGURA 21 - RESULTADO DO ESTUDO DOS PROCESSOS ISOLADOS NA DEGRADAÇÃO DE CÂNFORA COM NaCl



NOTA: Condições experimentais: concentração inicial de Cânfora: 50 mg.L⁻¹, volume: 750 mL; pH:5,2; J:15 mA.cm⁻²; [NaCl]: 0,05 mol.L⁻¹

FIGURA 22 - REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL PARA O PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO COM NaCl E FOTÓLISE



NOTA: Condições experimentais: concentração inicial de Cânfora: 50 mg.L⁻¹, volume: 750 mL; pH:5,2; J:15 mA.cm⁻²; [NaCl]: 0,05 mol.L⁻¹

Os resultados sugerem que o referido efeito sinérgico não está relacionado com o conceito universalmente aceito de favorecimento eletroquímico do processo de fotocatalise heterogênea, mas sim com o favorecimento fotoquímico de processos eletroquímicos indiretos. Isto é, a formação eletroquímica de espécies oxidantes, como hipoclorito, e a transformação fotoquímica em espécies de maior poder oxidante, como radicais cloro e hipoclorito. Estes argumentos sustentam a hipótese que foi investigada neste trabalho.

5.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM RADIAÇÃO ARTIFICIAL

Inicialmente, sistemas de planejamento fatorial de experimentos foram utilizados para verificar a influência de variáveis operacionais de importância, como o pH e concentração de semicondutor utilizado na forma de suspensão, na eficiência do processo de degradação fotocatalítica da cânfora. Tanto as variáveis estudadas como os níveis selecionados foram definidos a partir de resultados prévios obtidos pelo

grupo (Gouvêa et al., 2000). O desenho experimental apresenta-se na Tabela 5 para o TiO_2 e na Tabela 6 para o ZnO .

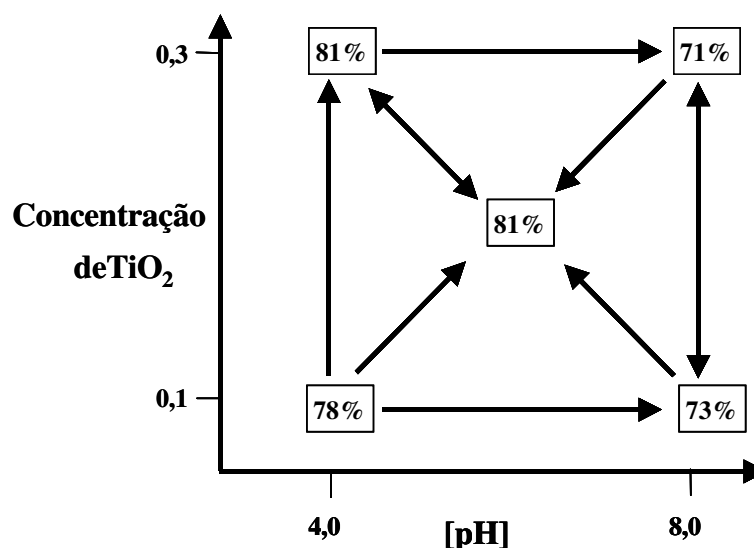
Para uma melhor visualização, os resultados são apresentados na forma de diagramas de representação geométrica, nas Figuras 23 e 24. Neste caso, os resultados foram expressos na forma de porcentagem de cânfora degradada após tratamento de 15 minutos. Em ambos planejamentos o ponto central foi realizado em duplicata para determinar-se o desvio padrão.

A interpretação geométrica do planejamento fatorial realizado com TiO_2 (Figura 23) demonstra que a eficiência de degradação é favorecida em condições mais ácidas (pH 4) e concentração de semicondutor entre 0,2-0,3 g.L^{-1} . Pela observação dos cálculos de efeito, tem-se um decréscimo de 7,5 pontos percentuais na eficiência de degradação da cânfora à medida que o pH é elevado. Por sua vez, o efeito isolado do semicondutor pode ser considerado nulo e o efeito da interação entre as variáveis como de discreta contribuição neste sistema.

Normalmente, o processo de fotocatalise envolvendo o uso de TiO_2 é favorecido em meio ácido ($\text{pH} < 6$), em razão de importantes modificações das propriedades superficiais do catalisador as quais estão relacionadas com o ponto isoelétrico ou ponto de carga zero do fotocatalisador. No caso do TiO_2 o ponto isoelétrico ocorre para um valor de $\text{pH} = 6$. De acordo com Zhao e Finklea, para valores de pH inferiores a 6, a superfície do TiO_2 apresenta uma concentração de cargas positivas que favorece a migração dos elétrons foto-produzidos e suprime a recombinação do par elétron-lacuna, levando assim a um incremento na eficiência do processo fotoquímico (Zhao et al., 2004; Finklea, 1998).

TABELA 5 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA OTIMIZAÇÃO COM TiO_2

VARIÁVEIS/NÍVEIS	-	0	+
PH	4	6	8
Concentração de TiO_2 (g.L^{-1})	0,1	0,2	0,3
EXPERIMENTO	pH	Concentração de TiO_2	
1	-	-	
2	+	-	
3	-	+	
4	+	+	
5	0	0	

FIGURA 23 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PROCESSO COM TiO_2 

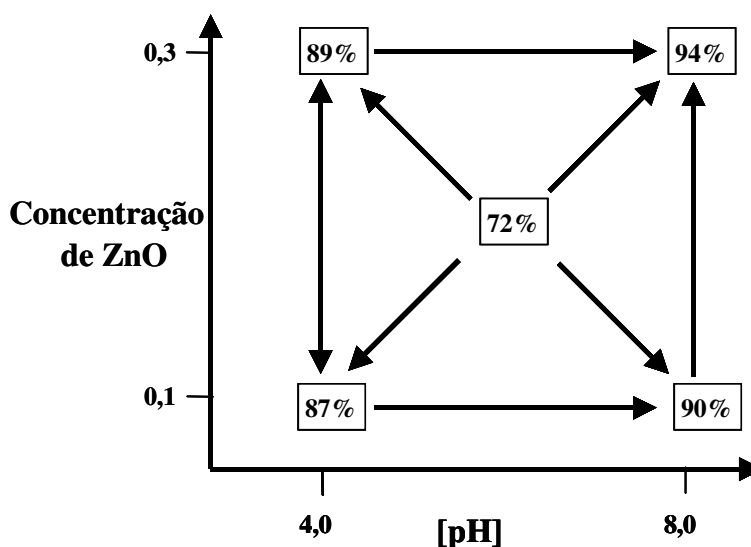
NOTA: Cânfora: 50 mg.L^{-1} , 250 mL; Tempo de reação: 15 minutos

Efeitos: pH: $7,5 \pm 1$; Concentração de TiO_2 : $-0,5 \pm 1$; pH x Concentração de TiO_2 : $2,5 \pm 1$.

A interpretação geométrica da otimização do sistema utilizando ZnO como fotocatalisador (Figura 24) permitiu considerar que as melhores condições experimentais para este semicondutor ocorrem em meio levemente alcalino e com concentração de semicondutor de $0,3 \text{ g.L}^{-1}$.

TABELA 6 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA OTIMIZAÇÃO COM ZnO

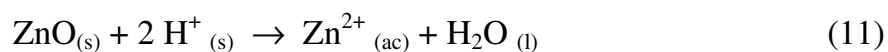
VARIÁVEIS/NÍVEIS	-	0	+
PH	4	6	8
Concentração de ZnO (g.L ⁻¹)	0,1	0,2	0,3
EXPERIMENTO	pH	Concentração de ZnO	
1	-	-	
2	+	-	
3	-	+	
4	+	+	
5	0	0	

FIGURA 24 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PROCESSO COM ZnO

NOTA: Cânfora: 50 mg.L⁻¹, 250 mL; Tempo de reação: 15 minutos

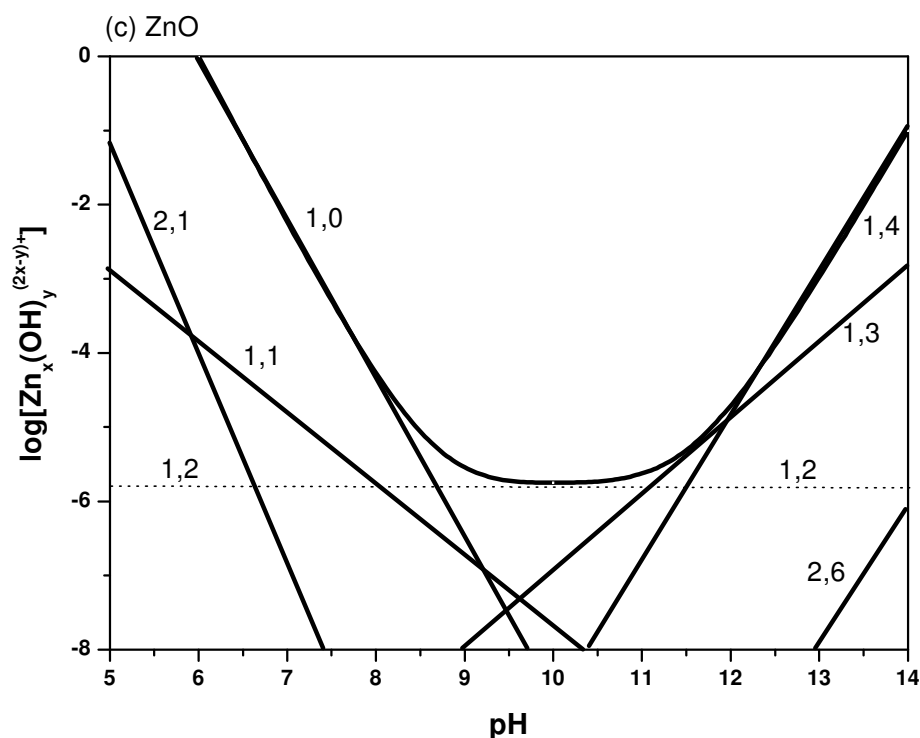
Efeitos: pH: -4,0± 5; Concentração de ZnO: -3,0± 5; pH x Concentração de ZnO: -1± 5.

O comportamento diferenciado de cada semicondutor em relação ao pH pode ser explicado pelo fato de que íons de alta relação carga/raio, como o Ti^{4+} , sofrem hidrólise com muita facilidade e formam óxidos altamente insolúveis, exceto em condições extremas de pH. No entanto, íons de menor carga/raio, como o Zn^{2+} , hidrolisam-se menos e formam óxidos mais solúveis. O comportamento da espécie ZnO em meio ácido segue a reação a seguir e justifica os resultados obtidos durante a otimização do processo (Candal et al., 2001).



Devido a essa tendência, a compatibilidade do ZnO com soluções ácidas depende de considerações cinéticas. A solubilidade dos semicondutores limita seu uso em meios muito alcalinos, já que as curvas de solubilidade em função do pH normalmente passam de um valor mínimo a um valor intermediário. A Figura 25 mostra uma curva de solubilidade típica para uma solução saturada de ZnO (Candal et al., 2001).

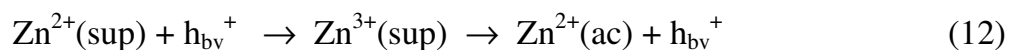
FIGURA 25 - CURVA DE SOLUBILIDADE PARA SOLUÇÃO SATURADA DE ZnO.



FONTE: Adaptada de Candal et al., 2001.

NOTA: Solução saturada de ZnO. A curva representa a concentração total de zinco em solução onde o mínimo está pontilhado pela pouca informação disponível para a espécie Zn(OH)_2 . As linhas correspondem à concentração das espécies $\text{Zn}_x(\text{OH})_{y+(2x-y)}$.

Em meio ácido, o ZnO é passível de sofrer oxidação pela água. Como resultado desta corrosão, o ZnO se dissolve, com formação simultânea de H_2O_2 como produto principal da oxidação da água e da redução de O_2 , de acordo com as reações a seguir (Candal et al., 2001):



Em meio básico, entretanto, o ZnO torna-se estável a essa oxidação e, em lugar de produzir H_2O_2 , gera oxigênio como produto da captura das lacunas pelos íons OH^- , de acordo com a reação que segue (Candal et al., 2001):

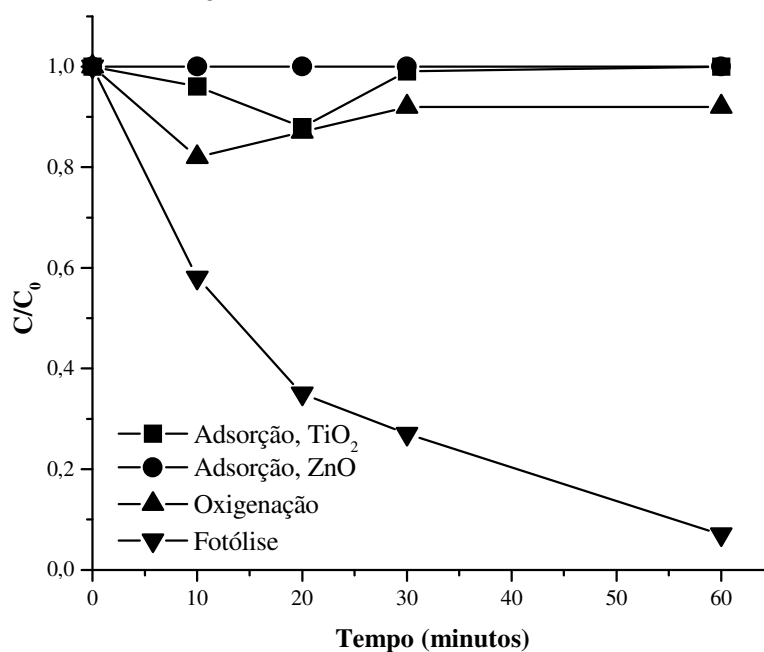


Levando-se em consideração os resultados obtidos preliminarmente, as variáveis operacionais foram fixadas: concentração de semicondutor de $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ e pH natural da cânfora (5,2). Embora nestas condições a eficiência do processo seja diminuída, vantagens de ordem econômica, principalmente relacionadas com a redução no consumo de reagentes, justificam a escolha. Os estudos de degradação foram realizados partindo-se de uma concentração inicial de cânfora de 50 mg.L^{-1} .

Inicialmente, a remoção de cânfora devido a processos isolados de oxigenação, fotólise e adsorção foi avaliada. Os ensaios onde foram investigadas as contribuições dos processos de adsorção e oxigenação foram conduzidos na ausência de iluminação. Os resultados (Figura 26) demonstram que as perdas de substrato por adsorção na superfície dos semicondutores e por oxigenação são pouco significativas, contribuindo com remoções inferiores a 20% em tratamentos de 60 minutos. Contrariamente, a fotólise foi responsável por degradações da ordem de 80%, o que demonstra a fotossensibilidade do substrato.

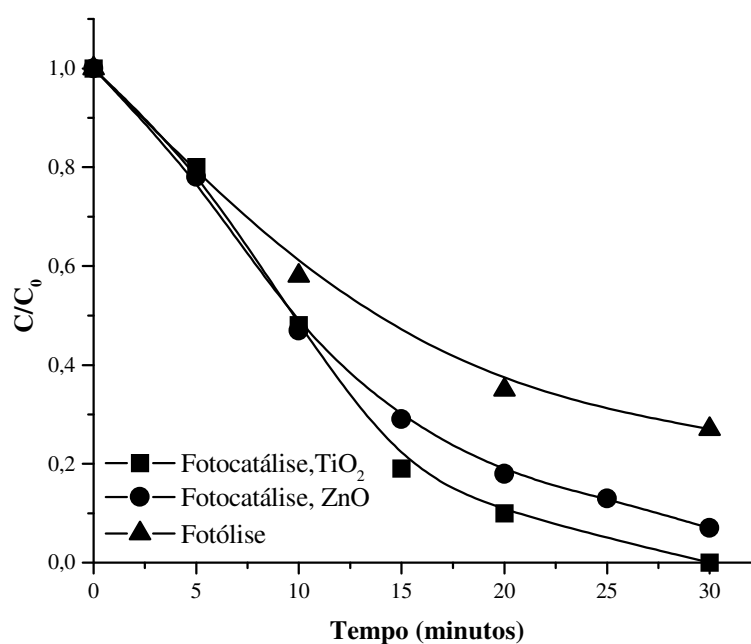
O estudo comparativo entre fotólise e fotocatalise heterogênea, apresentado na Figura 27, demonstra que a reação mediada por semicondutores se processa de maneira mais favorável, alcançando remoção completa da cânfora em tempos de reação de 30 minutos.

FIGURA 26 - ESTUDO DA CONTRIBUIÇÃO DOS PROCESSOS ISOLADOS NA DEGRADAÇÃO DA CÂNFORA



NOTA: Condições experimentais: concentração inicial de Cânfora: 50 mg.L^{-1} , volume: 250 mL; pH=5,2; Concentração de semicondutor: $0,2 \text{ g.L}^{-1}$, vazão de O_2 : 45 mL.min^{-1}

FIGURA 27 - EFICIÊNCIA DOS PROCESSOS FOTOLÍTICO E FOTOCATALÍTICO NA DEGRADAÇÃO DE CÂNFORA

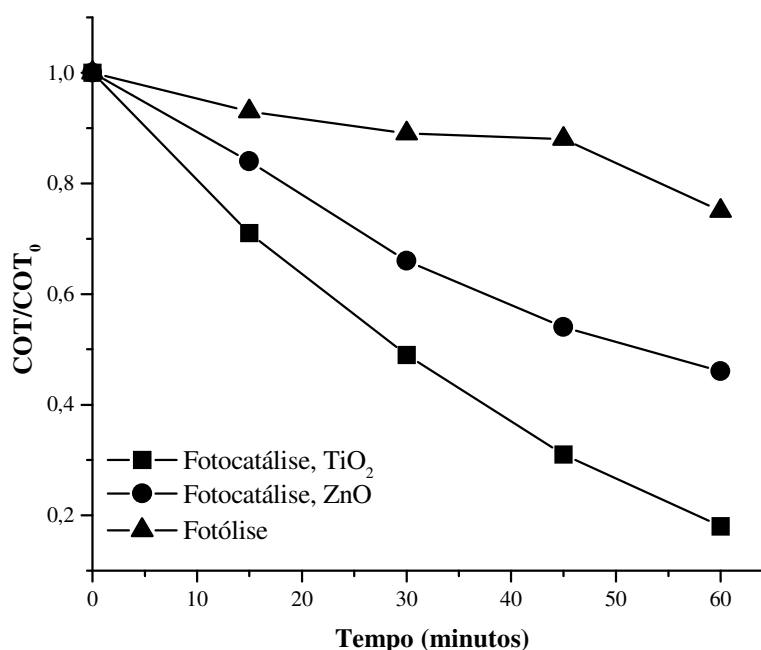


NOTA: Condições experimentais: concentração inicial de Cânfora: 50 mg.L^{-1} , volume: 250 mL; pH=5,2; Concentração de semicondutor: $0,2 \text{ g.L}^{-1}$, vazão de O_2 : 45 mL.min^{-1}

Trabalhos já realizados pelo grupo, envolvendo outros substratos, permitem prever que, mesmo induzindo importantes e rápidas modificações nas moléculas submetidas ao tratamento, a fotólise apresenta baixa capacidade de mineralização. Para comprovar esta suposição, determinações de carbono orgânico total (COT) foram realizadas, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 28. Os resultados indicaram que, tal como esperado, a fotocatalise heterogênea apresentou uma eficiência de mineralização significativamente maior, com destaque para o processo mediado por TiO_2 , que permitiu mineralização da ordem de 80% em tempos de reação de 60 minutos.

Diferenças entre os sistemas ZnO/UV e TiO_2/UV já eram esperadas, uma vez que Yeber e colaboradores relatam a eficiência superior do TiO_2 na indução da mineralização de matéria orgânica (Yeber et al., 1999).

FIGURA 28 - REDUÇÃO DO COT DURANTE OS PROCESSOS DE FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA



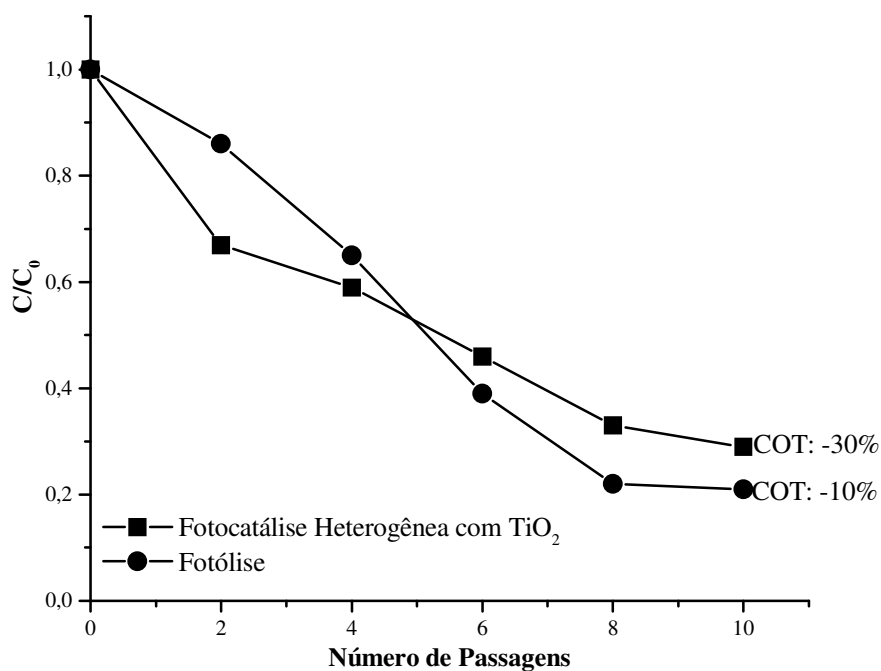
NOTA: Condições experimentais: concentração inicial de Cânfora: 50 mg.L^{-1} , volume: 250 mL; pH:5,2; Concentração de semiconductor: $0,2 \text{ g.L}^{-1}$, vazão de O_2 : 45 mL.min^{-1}

Com o intuito de verificar a potencialidade de expansão da escala do tratamento, estudos de degradação foram realizados no reator de recirculação

(UMEX[®]) descrito no item 4.4. As amostras foram submetidas a 10 ciclos de tratamento, cada um dos quais com um tempo de retenção de aproximadamente 2 minutos. Nestas condições, a degradação de cânfora pelos processos fotolítico e fotocatalítico é bastante próxima, diferenciando-se, apenas, no grau de mineralização (Figura 29).

Mineralizações da ordem de 30% podem ser consideradas relativamente baixas. Entretanto, trabalhando-se com ciclos de 2 minutos, o tempo total de irradiação não ultrapassou 20 minutos, tempo bastante curto para a obtenção de resultados eficientes. Infelizmente, o tempo de residência da amostra no reator fotoquímico não pode ser aumentado, em razão do forte aquecimento provocado pela fonte de microondas. Trata-se de um inconveniente que certamente inviabiliza a utilização de sistemas deste tipo para o tratamento de substratos que precisam de maiores tempos de exposição.

FIGURA 29 - ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DE CÂNFORA EM SISTEMA DE RECIRCULAÇÃO



NOTA: Condições experimentais: concentração inicial de Cânfora: 50 mg.L⁻¹, volume: 2 L; pH:5,2; Concentração de semicondutor: 0,2 g.L⁻¹

5.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM RADIAÇÃO SOLAR

Em função dos resultados promissores obtidos nos estudos com reator fotoquímico de bancada, e visando simplificar o sistema de tratamento em estudo, ensaios de degradação fotocatalítica foram conduzidos na presença de radiação solar, utilizando-se reatores solares de bancada confeccionados no laboratório.

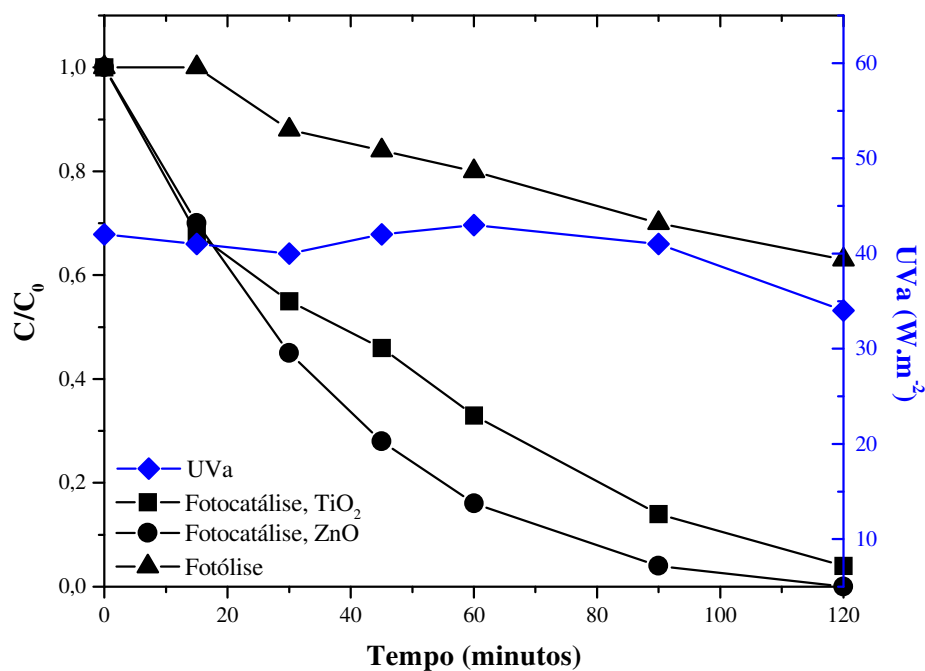
Os estudos foram realizados nas condições operacionais previamente selecionadas (pH:5,2; concentração de semicondutor: $0,2 \text{ g.L}^{-1}$), porém, sem a presença de oxigênio. O tempo de tratamento foi expandido para 120 minutos, uma vez que a radiação UV_A -solar (300-400 nm) média (40 W.m^{-2}) foi bastante inferior à média da radiação UV_A -artificial empregada anteriormente (180 W.m^{-2}). A intensidade da radiação UVa foi medida com auxílio de um radiômetro.

Analogamente ao sistema operado com radiação artificial, os resultados (Figura 30) demonstraram uma eficiente degradação de cânfora pelos sistemas fotocatalíticos que utilizam ambos semicondutores. Nesta situação, o processo de fotólise apresentou uma remoção discreta de cânfora.

A redução do carbono orgânico total (Figura 31) mostra uma maior eficiência de mineralização do sistema que utiliza TiO_2 , enquanto que a utilização de ZnO promove mineralizações inferiores aquela viabilizada apenas pela incidência de radiação solar (fotólise solar). A perda de eficiência do sistema operado com radiação solar e ZnO pode estar relacionada com baixa penetração da radiação no meio líquido, em função do maior diâmetro de partícula do ZnO ($0,9 \mu\text{m}$), em relação ao TiO_2 (30 nm).

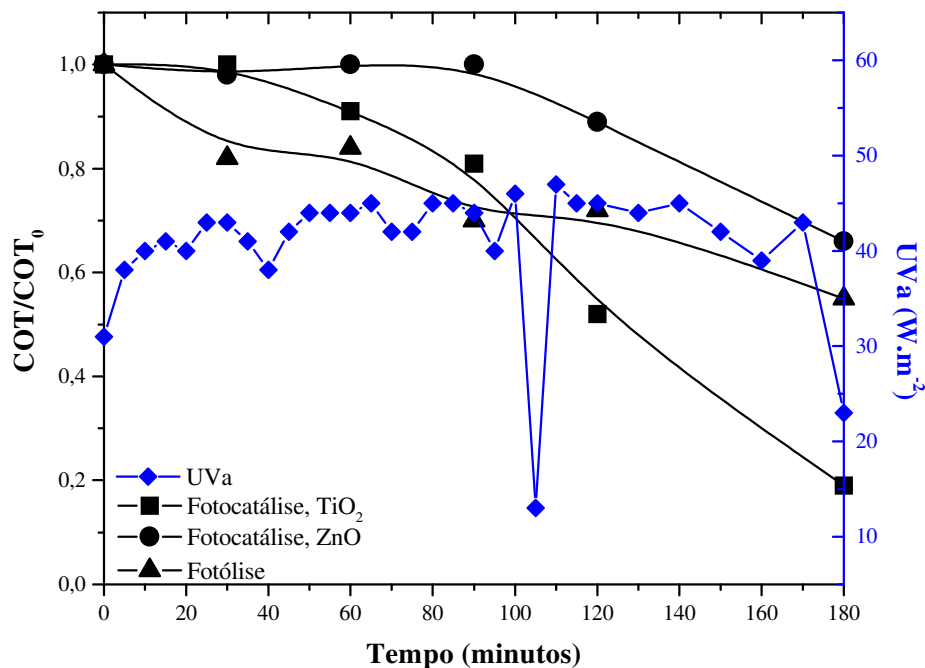
Em todos os estudos, o fluxo fotônico da radiação UVa (300-400nm) foi monitorado em intervalos de tempo regulares para os sistemas onde o processo fotocatalítico foi mediado pela radiação solar. O conjunto de dados referente à potência da radiação UVa aplicada a cada sistema pode ser observado na ordenada em azul das figuras subsequentes. Em algumas situações verifica-se uma inconstância na radiação UVa incidente principalmente em razão da ocorrência de nuvens, fato que se reflete em quedas bruscas da potencia da radiação UVa.

FIGURA 30 - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CÂNFORA POR PROCESSO FOTOCATALÍTICO ASSISTIDO POR RADIAÇÃO SOLAR



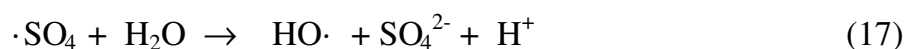
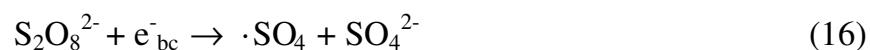
NOTA: Condições experimentais: concentração inicial de Cânfora: 50 mg.L^{-1} , volume: 250 mL; pH:5,2; Concentração de semicondutor: $0,2 \text{ g.L}^{-1}$

FIGURA 31 - ESTUDO DA REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL POR PROCESSO FOTOCATALÍTICO COM RADIAÇÃO SOLAR



NOTA: Condições experimentais: concentração inicial de Cânfora: 50 mg.L^{-1} , volume: 250 mL; pH:5,2; Concentração de semicondutor: $0,2 \text{ g.L}^{-1}$

É importante salientar que, por questões de ordem prática, os processos assistidos por radiação solar não foram realizados na presença de oxigênio comercial, espécie de fundamental importância para evitar a recombinação do par elétron/lacuna e, conseqüentemente, para aumentar a eficiência do processo. Levando-se em conta os promissores resultados obtidos para o sistema fotocatalítico solar com TiO_2 , optou-se por realizar ensaios deste sistema assistido por espécies aceptoras de elétrons, tais como oxigênio atmosférico (aeração) e persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). A utilização deste último agente costuma apresentar-se extremamente conveniente, não apenas pela preservação do par elétron/lacuna, mas também pela geração de radicais sulfato ($\text{SO}_4\cdot$), também fortemente oxidante, e de quantidades adicionais de radical hidroxila, conforme mostrado a seguir (Malato et al., 1998; Kositzi et al., 2004)

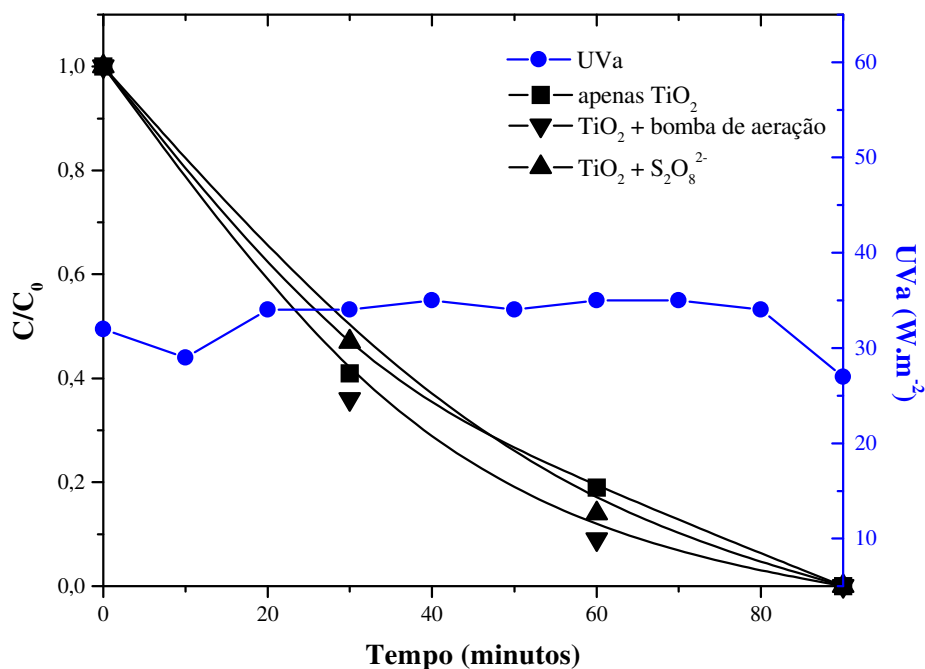


Os resultados (Figura 32), entretanto, demonstraram que estes agentes auxiliares apresentam um efeito pouco significativo nas condições experimentais utilizadas. Além disso, o comportamento deste sistema frente às medidas de carbono orgânico total (Figura 33) permite considerar que a ineficiência do persulfato frente a mineralização das espécies orgânicas deve-se ao fato do meio reacional apresentar-se deficiente de oxigênio. Dessa maneira, a mineralização da matéria orgânica não é totalmente processada.

Além disso, deve-se considerar que grande parte da remoção observada para o sistema utilizando bomba de aquário pode ser atribuída à perda por volatilização, uma vez que a vazão de ar correspondeu a $860 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

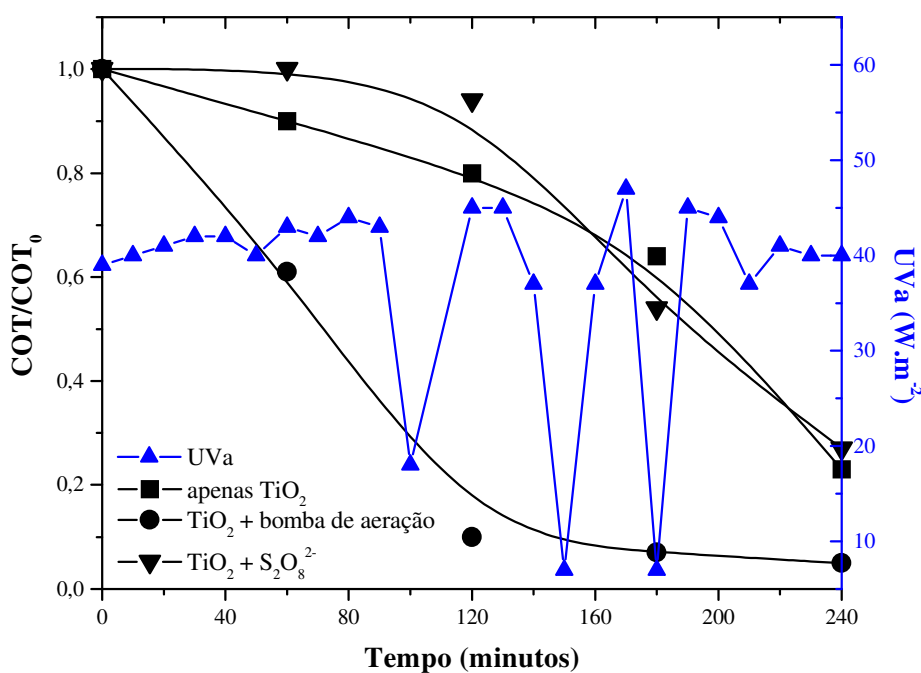
O estudo referente ao processo de fotocatalise heterogênea mediada por radiação artificial e solar na degradação de cânfora constituiu a primeira publicação deste trabalho e pode ser visto nos anexos.

FIGURA 32 - EFEITO DE ESPÉCIES ACEPTORAS DE ELÉTRONS NA DEGRADAÇÃO DE CÂNFORA POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOLAR



NOTA: Condições experimentais: Cânfora: 50 $mg.L^{-1}$, volume: 250 mL; pH:5,2; Concentração de semicondutor: 0,2 $g.L^{-1}$, vazão do ar: 860 $mL.min^{-1}$, $[S_2O_8^{2-}]$: 0,008 $mol.L^{-1}$

FIGURA 33 - EFEITO DE ESPÉCIES ACEPTORAS DE ELÉTRONS NA MINERALIZAÇÃO DE CÂNFORA POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOLAR



NOTA: Condições experimentais: Cânfora: 50 $mg.L^{-1}$, volume: 250 mL; pH:5,2; Concentração de semicondutor: 0,2 $g.L^{-1}$, vazão do ar: 860 $mL.min^{-1}$, $[S_2O_8^{2-}]$: 0,008 $mol.L^{-1}$

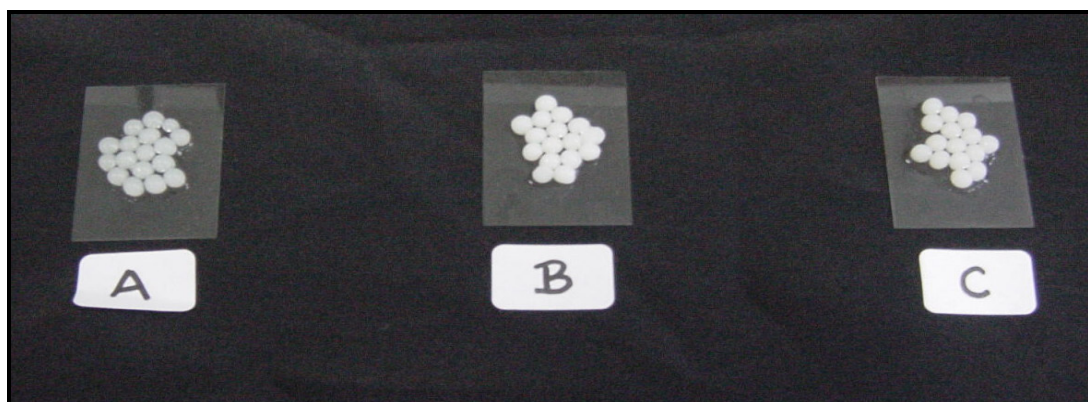
5.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM SEMICONDUTOR IMOBILIZADO

Com intuito de estudar o processo de fotocatálise heterogênea em todas as suas potencialidades, testes de imobilização de semicondutores em diferentes materiais foram realizados. Como matrizes para suporte dos fotocatalisadores, foram selecionados alginato de sódio e anéis de borosilicato.

5.4.1 Imobilização em Alginato de Cálcio

Seguindo o procedimento descrito na seção 4.7.1 obtiveram-se as esferas de alginato apresentadas na Figura 34. Estas amostras (alginato/ TiO_2 , alginato/ ZnO e alginato de cálcio) foram caracterizadas por medidas de difração de raios-X, fluorescência de raios-X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura com mapeamento químico.

FIGURA 34 - ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO E COM OS SEMICONDUTORES IMOBILIZADOS



LEGENDA: Sendo (A) Esferas de Alginato, (B) Esferas Alginato/ TiO_2 e (C) Esferas Alginato/ ZnO .
FONTE : a autora

As medidas de difração de raios-X foram realizadas com as esferas de alginato secas em estufa à 45°C por 14 horas e, posteriormente, trituradas. Para comparação, os óxidos precursores foram também analisados.

A amostra de alginato de cálcio apresentou-se como um sólido amorfo.

Entretanto, para as esferas alginato/TiO₂, a fase de cristalização do óxido foi caracterizada como sendo anatase (majoritária) e rutilo (Figura 35). Nesta situação, em particular, tornou-se necessária a realização de uma nova determinação com velocidade de varredura diminuída para intensificar e, posteriormente, identificar os sinais presentes entre 45-57 graus. Este procedimento é também conhecido como *step*.

Na caracterização do alginato/ZnO, apenas uma forma cristalina de óxido de zinco (ZnO) ficou evidente (Figura 36). Além disso, pode-se observar que, como esperado, a(s) fase(s) de ambos óxidos não foram alteradas durante a preparação da amostra, uma vez que se utilizou uma secagem branda.

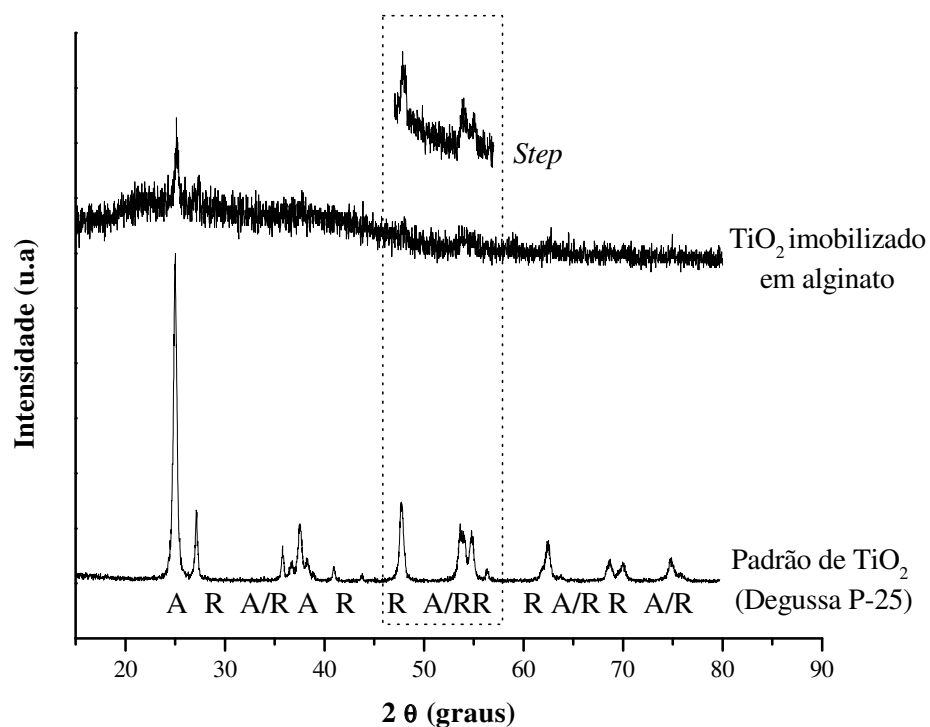
Com o intuito de quantificar os óxidos depositados no material-suporte, análises de fluorescência de raios-X foram realizadas. Na Figura 37 pode-se observar as medidas para as amostras de alginato e na Tabela 7, a composição elementar percentual para cada uma das amostras estudadas.

Análises de espectroscopia Raman não revelaram informações importantes com relação à identificação dos óxidos; possivelmente devido a interferências relacionadas com a fluorescência da matriz-suporte.

TABELA 7 - CONSTITUIÇÃO DOS MATERIAIS IMOBILIZADOS E PORCENTAGEM DE ELEMENTOS IDENTIFICADOS

ELEMENTO(S)/ AMOSTRA	ALGINATO DE CÁLCIO (%)	ALGINATO/TiO ₂ (%)	ALGINATO/ZnO (%)
Ca	0,86	0,74	0,74
Cl	0,06	0,07	0,06
S	0,03	0,02	0,03
Sr	0,02	0,02	0,01
CHN	99,03	98,73	98,75
Ti	-	0,41	-
Zn	-	-	0,41

FIGURA 35 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA AS ESFERAS DE ALGINATO/TiO₂



LEGENDA: Sendo (A) anatase, (R) rutilo e (A/R) ambas fases anatase/rutilo

FIGURA 36 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA AS ESFERAS DE ALGINATO/ZnO

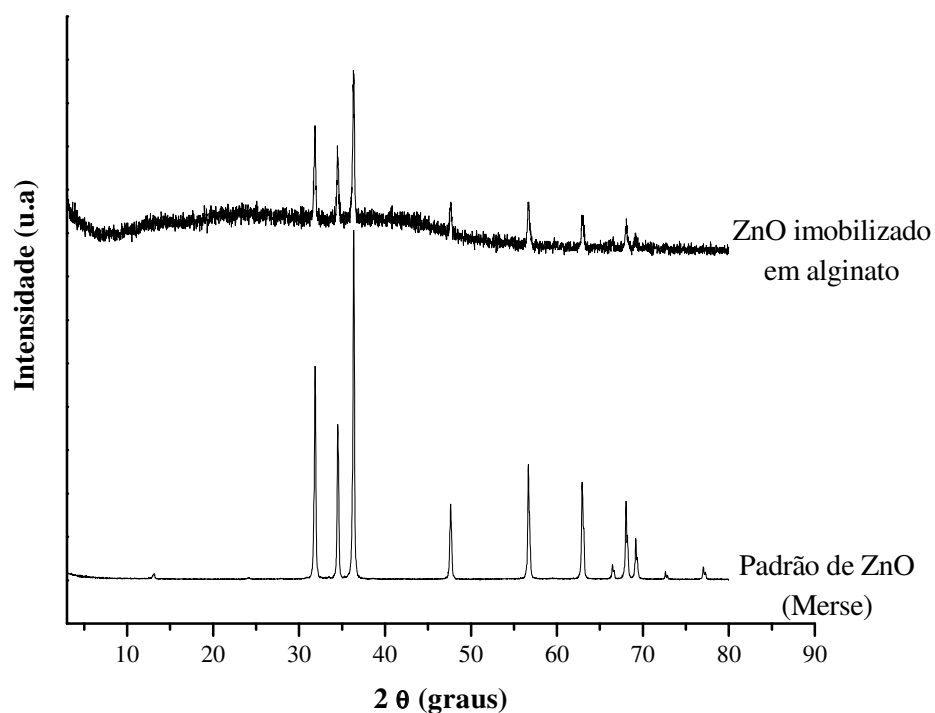
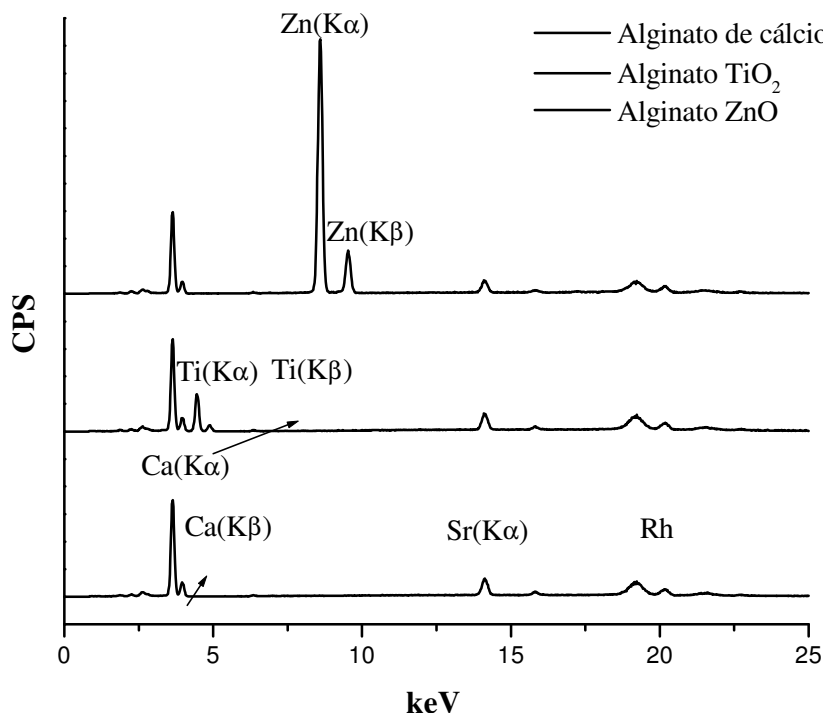


FIGURA 37 - ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X PARA AS AMOSTRAS DE ALGINATO



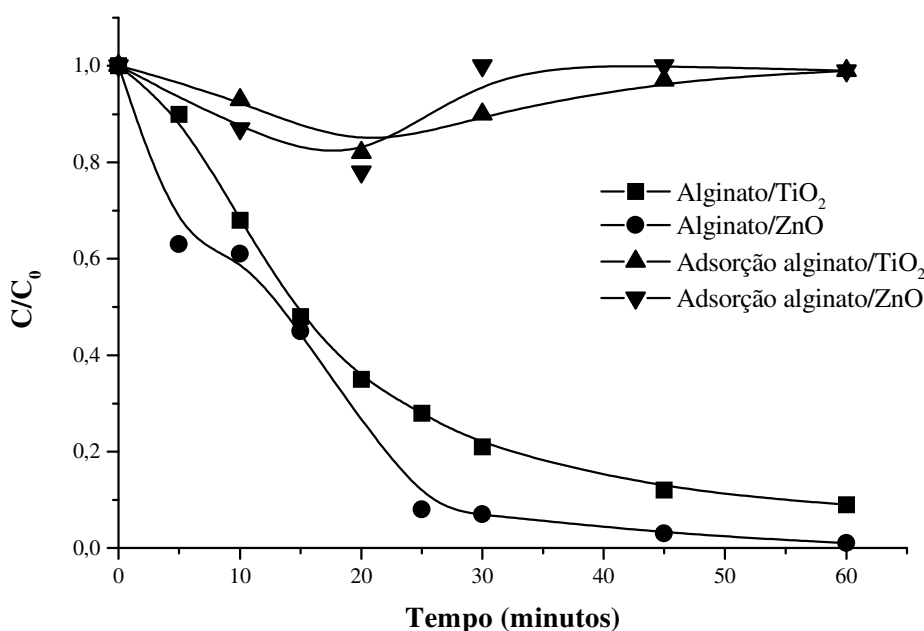
Objetivando um conhecimento maior a respeito de como os fotocatalisadores haviam sido depositados sobre o material-suporte, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura e mapeamento químico. No caso específico do alginato, esta técnica permite observar se os depósitos de semicondutores foram homogêneos na superfície das esferas. Neste caso, também com intuito comparativo, foi realizada, inicialmente, a caracterização das esferas de alginato de cálcio e, posteriormente, as esferas alginato/TiO₂ e alginato/ZnO.

As esferas de alginato de cálcio apresentaram uma superfície bastante irregular e com muitos poros de diferentes diâmetros. Para as esferas alginato/TiO₂ e alginato/ZnO, observaram-se superfícies também bastante irregulares, com poros de diversas dimensões. A homogeneidade do semicondutor na superfície da esfera foi determinada através da técnica de mapeamento químico utilizando aumento conveniente para observar a distribuição em uma esfera. Entretanto, deve-se considerar que possivelmente não existe a formação de ligações entre o fotocatalisador e o material-suporte. Outro inconveniente associado à utilização do alginato é que apenas

uma parte do semiconductor utilizado na preparação das esferas permanece na superfície das mesmas. Assim sendo, apenas o fotocatalisador disposto na superfície das esferas está disponível para a reação fotoquímica.

Após a caracterização do material imobilizado, a eficiência do mesmo foi testada em relação à degradação da cânfora. Para tanto, utilizou-se o reator fotoquímico de bancada descrito no item 4.3 e as condições experimentais anteriormente otimizadas (pH 5,2 e concentração de semiconductor imobilizado de 0,2 g.L⁻¹). Neste estudo (Figura 38), degradações superiores a 90% foram observadas para ambos fotocatalisadores, enquanto que a remoção devida à adsorção no suporte se mostrou reversível, com valores máximos da ordem de 20%. A evolução do teor de carbono orgânico total foi monitorada, obtendo-se resultados que sugerem uma leve decomposição do suporte em tratamentos prolongados. Em função do comprometimento da integridade das esferas de alginato, o teor de COT tendeu a aumentar no decorrer do tratamento, impossibilitando observações acerca da mineralização de cânfora proporcionada por este sistema.

FIGURA 38 - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CÂNFORA VIA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM SEMICONDUCTORES IMOBILIZADOS EM ALGINATO

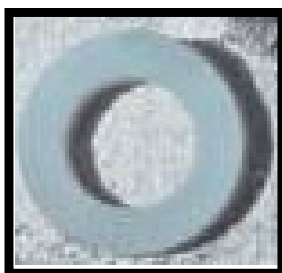


NOTA: Condições experimentais: concentração inicial de Cânfora: 50 mg.L⁻¹, volume: 250 mL; pH:5,2; Concentração de semiconductor imobilizado: 0,2 g.L⁻¹, vazão de O₂: 45 mL.min⁻¹

5.4.2 Imobilização em Anéis de Borosilicato

Seguindo o procedimento descrito na seção 4.7.2, obteve-se o anel apresentado na Figura 39. Para caracterização da amostra anéis/TiO₂, foram realizadas medidas de difração de raios-X, fluorescência de raios-X, espectroscopia UV-Vis de sólidos, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura com mapeamento químico.

FIGURA 39 - ANEL DE BOROSILICATO COM SEMICONDUTOR IMOBILIZADO



FONTE : a autora

Os difratogramas de raios-X não evidenciaram nenhuma das possíveis fases de cristalização do óxido depositado, mas apenas a presença de um sólido amorfo. Este resultado se mostra bastante coerente, uma vez que as amostras foram previamente moídas, o que fez com que a composição fosse majoritariamente de borosilicato (sólido amorfo).

A análise por fluorescência de raios-X (Figura 40) permitiu a identificação dos principais constituintes da amostra, assim como quantificar o óxido suportado. O resultado indicou um teor de 14,8%, expresso como Ti.

Os espectros UV-Vis de sólidos (Figura 41) demonstram uma grande semelhança entre o padrão de TiO₂ e a sua forma suportada. Por se tratar de um padrão formado predominantemente pela fase anatase, estima-se que o material suportado também o seja. Adicionalmente, é possível supor que o tamanho de partícula do fotocatalisador suportado seja inferior ao do óxido padrão (aproximadamente 30 nm),

em razão da relação existente entre tamanho de partícula e o perfil espectroscópico (Judim, 1993). Neste caso, considerando o perfil espectroscópico das amostras em estudo, pode-se observar que o fotocatalisador suportado apresentou um comprimento de onda inferior e, conseqüentemente um *gap* superior ao do óxido padrão.

Nos espectros Raman (Figura 42), pode-se observar a presença de bandas em 396, 514 e 636 cm^{-1} , atribuídos respectivamente aos modos B_{1g} , $A_{1g} + B_{1g}$ e E_g , sendo todas representativas da fase anatase do TiO_2 (Schnitzler, 2003).

FIGURA 40 - ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X PARA A AMOSTRA ANÉIS/ TiO_2

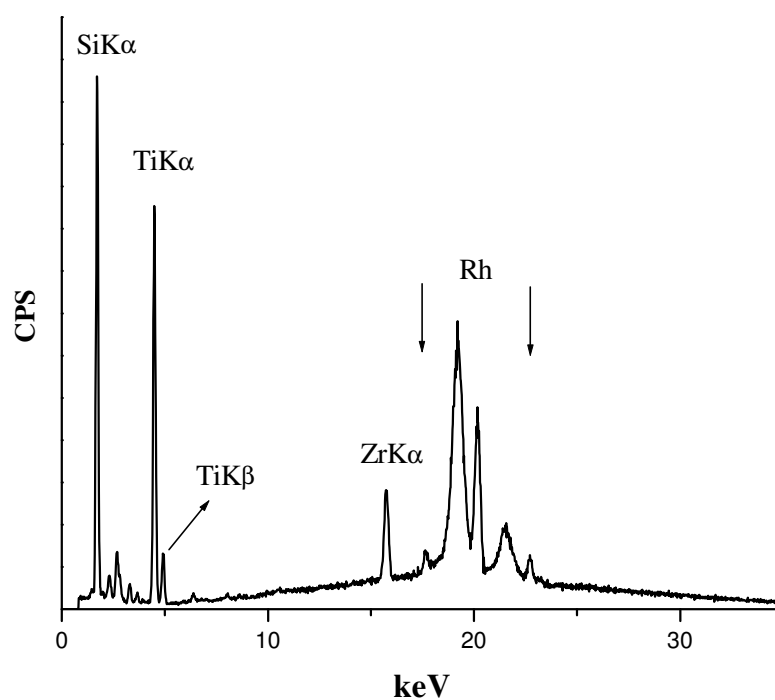
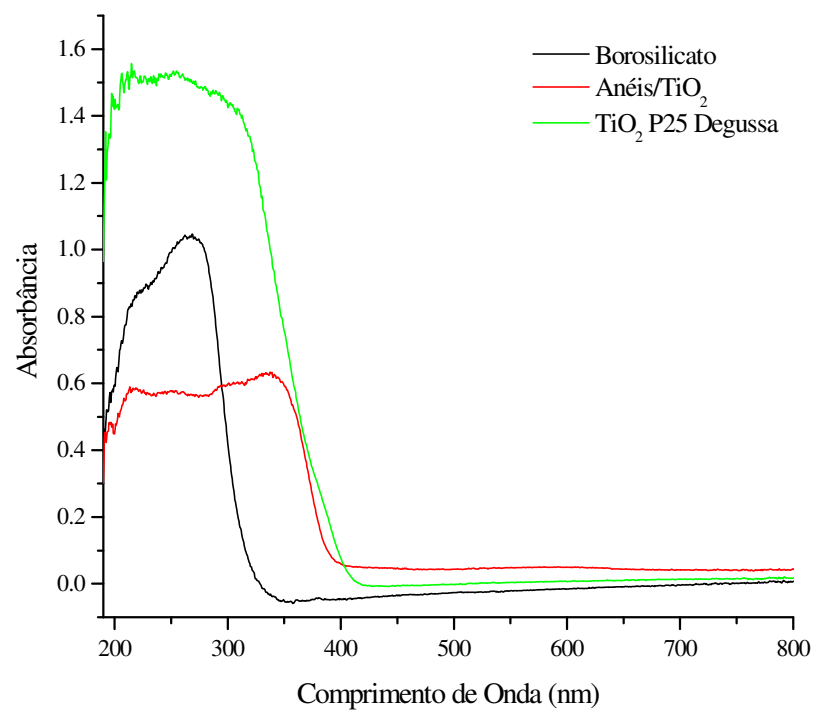
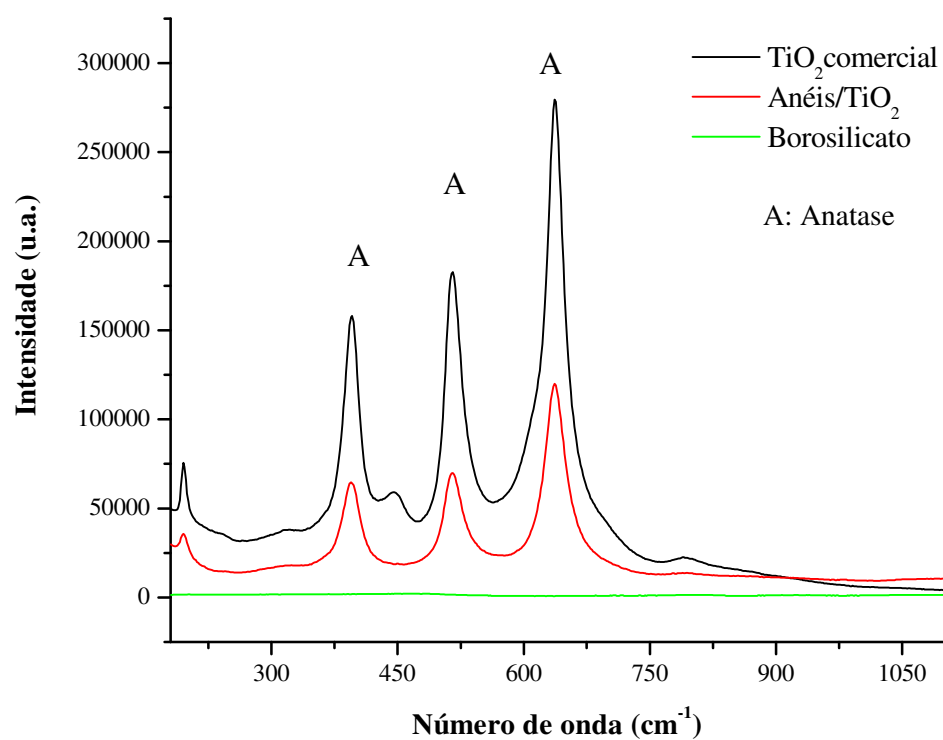


FIGURA 41 - ESPECTRO UV-VIS DE SÓLIDOS DOS ANÉIS/TiO₂**FIGURA 42 - ESPECTRO RAMAN DOS ANÉIS/TiO₂**

Objetivando um conhecimento maior a respeito de como o semicondutor havia sido suportado nos anéis, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura e mapeamento químico. Estas medidas revelaram uma deposição homogênea de titânio sobre toda a superfície.

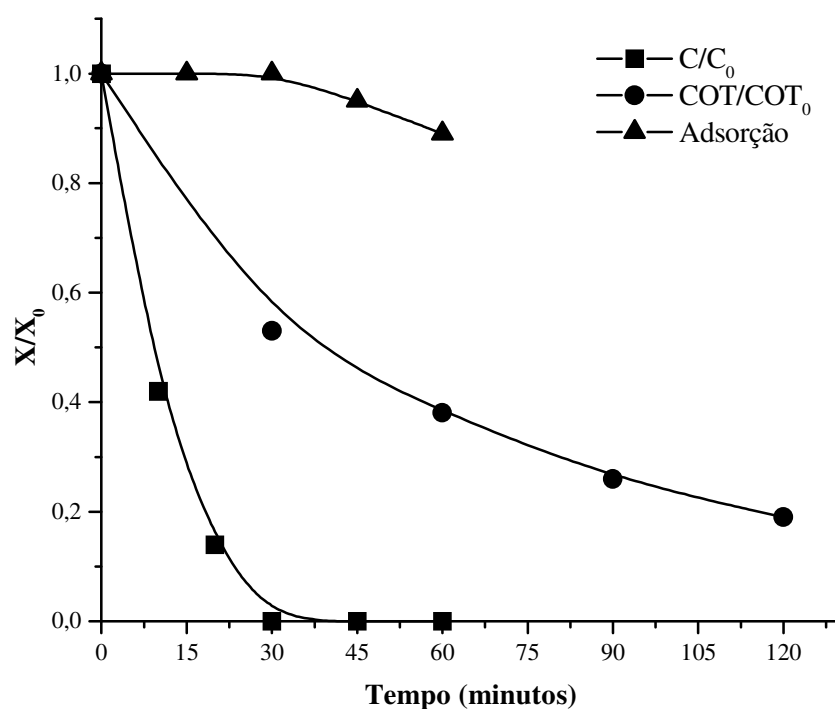
Nos anéis/ TiO_2 , as interações existentes entre o óxido e o suporte são limitadas pela superfície da sílica, que é modificada por reações químicas. Os grupos hidroxila da superfície da sílica atuam como sítios adsorptivos/reativos devido ao seu caráter hidrofílico. Por este motivo, a preparação de óxidos metálicos altamente dispersos na sílica, comumente realizada por impregnação ou deposição química de vapor, envolve precursores com alta reatividade tais como Ti-alcóxidos ou TiCl_4 , para que estes reajam com os grupos OH presentes na superfície da sílica. A interação dos grupos OH superficiais com o Ti-precursor pode ser monofuncional ou bifuncional, dependendo da temperatura de pré-tratamento, temperatura do meio onde ocorre a reação e natureza/reatividade do precursor. Os átomos de Ti ligam-se à superfície *via* oxigênio. Dois tipos de espécies de Ti podem estar presentes, dependendo das condições de preparação e composição química do suporte (Pozzo et al., 1997).

De acordo com a literatura, a formação do óxido e, conseqüentemente, as suas características, são diretamente dependentes das condições utilizadas durante a preparação. Em situações experimentais similares às realizadas neste estudo, considera-se que a reação de hidrólise é favorecida em baixa presença de água, levando à formação de polímeros inorgânicos. Nesta situação, as partículas formadas tendem a ser de tamanho considerável. A reação resulta na criação de núcleos de tamanho nanométrico que se aglomeram quase que instantaneamente ao longo do processo, levando ao crescimento das partículas. Adicionalmente, a forte adesão entre o Ti e o vidro é atribuída a efeitos proporcionados durante o processo de calcinação (Schnitzler, 2003; Gao e Wachs, 1999).

Após caracterização, os anéis/ TiO_2 foram utilizados em estudos de degradação da cânfora, utilizando-se reator fotoquímico de bancada. Os resultados (Figura 43) indicam uma completa degradação do substrato para tratamentos de 30 minutos, e mineralização da ordem de 80% em tempos de 120 min. O estudo da adsorção de

cânfora no fotocatalisador suportado, realizado na ausência de radiação, mostra-se crescente com valores máximos da ordem de 10% para tempos de contato de 60 minutos.

FIGURA 43 - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CÂNFORA, REDUÇÃO DE COT E ADSORÇÃO NO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO_2 IMOBILIZADO EM ANÉIS DE BOROSILICATO



NOTA: Condições experimentais: concentração inicial de Cânfora: 50 mg.L^{-1} , volume: 250 mL; pH:5,2; Concentração de semiconductor imobilizado: $0,2 \text{ g.L}^{-1}$, vazão de O_2 : 45 mL.min^{-1}

5.5. ESTUDO CINÉTICO

Uma comparação quantitativa entre os processos estudados pode ser feita através da comparação das constantes de velocidade. Geralmente, os processos de degradação fotocatalítica seguem o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (Fernández et al., 1995), cuja cinética é representada pela expressão abaixo:

$$r = \frac{kKC}{1 + KC}$$

Onde, k é uma constante que inclui diversos parâmetros, tais como massa de fotocatalisador e eficiência fotônica, entre outros, enquanto que K é a constante de adsorção.

Partindo-se de uma concentração inicial baixa (50 mg.L^{-1}), como a utilizada em todos os estudos aqui descritos, o termo KC no denominador da expressão pode ser negligenciado e a razão começa, aparentemente, a obedecer a uma cinética de primeira ordem (Fernández et al., 1995):

$$r = \frac{-dC}{dt} = kKC = k_a C$$

onde, k_a é uma constante de pseudo-primeira ordem.

Posteriormente, efetuando-se a integração na forma de $C = f(t)$, obtém-se a seguinte relação (Fernández et al., 1995):

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k_a t$$

Além disso, pode-se calcular o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para cada um dos processos. Este parâmetro expressa o tempo necessário para que a concentração da espécie considerada, no caso a cânfora, diminua para a metade do seu valor inicial. Considerando o processo como de pseudo-primeira ordem, considera-se que (Mahan e Myers, 1998):

$$t_{1/2} = \ln \frac{2}{k_a}$$

Dessa forma, as constantes de velocidade e os tempos de meia vida foram calculados para todos os processos já relatados. Na Tabela 8, pode-se observar o perfil cinético, os valores de k_a e os valores de $t_{1/2}$.

A partir destes resultados, é relativamente fácil perceber que o processo fotoeletroquímico, quando na presença de cloreto, induz à degradação mais rápida da

cânfora, com $t_{1/2}$ da ordem de 5 minutos. A capacidade de mineralização, entretanto, é bastante reduzida, o que faz com que remoções da ordem de 80% sejam alcançadas somente em tratamentos de 120 minutos (Figura 22).

Por sua vez, a fotocatalise heterogênea envolvendo radiação artificial e TiO_2 em suspensão permite uma degradação de cânfora rápida, com $t_{1/2}$ da ordem de 6 minutos, acompanhada pela mineralização de aproximadamente 80% em tempos de reação de 60 minutos (Figura 28). Para o ensaio com ZnO em suspensão determinou-se um $t_{1/2}$ de 7,82 minutos, entretanto estudos revelaram que o ZnO apresenta uma discreta redução no teor de carbono orgânico total com 50% de mineralização para tempos de reação de 60 minutos (Figura 28).

Além disso, deve-se considerar que para os sistemas utilizando os fotocatalisadores imobilizados, em especial para o sistema anéis/ TiO_2 o valor de $t_{1/2}$ foi pouco superior ao valor deste parâmetro para o sistema com o fotocatalisador em suspensão.

Vislumbrando a redução de custos proporcionada pela utilização de radiação solar em relação à radiação artificial, ainda que os parâmetros cinéticos estudados demonstrem que o processo solar necessite de um tempo superior de tratamento os processos de fotocatalise heterogênea com radiação artificial e solar foram selecionados para a realização de estudos de degradação de geosmina e 2-MIB.

TABELA 8 - PARÂMETROS CINÉTICOS DETERMINADOS PARA OS PROCESSOS ESTUDADOS

PROCESSO	SEMICONDUTOR	CONDIÇÃO	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
Fotoeletroquímico	TiO ₂ /RuO ₂	Na ₂ SO ₄	0,057	12,23
	TiO ₂ /RuO ₂	NaCl	0,132	5,23
Fotocatálise Heterogênea	-	UV artificial	0,043	16,18
	ZnO	UV artificial – com O ₂	0,089	7,82
	TiO ₂	UV artificial – com O ₂	0,115	6,02
	-	UV artificial – sem O ₂ – reator UMEX [®]	0,089	7,79
	TiO ₂	UV artificial – sem O ₂ – reator UMEX [®]	0,061	11,36
	-	UV solar	0,016	43,56
	ZnO	UV solar – sem O ₂	0,036	19,36
	TiO ₂	UV solar - sem O ₂	0,027	25,86
	TiO ₂	UV solar – com bomba de aeração	0,040	17,26
	TiO ₂	UV solar – com S ₂ O ₈ ²⁻	0,033	21,11
	Alginato/TiO ₂	UV artificial – com O ₂	0,040	17,24
	Alginato/ZnO	UV artificial – com O ₂	0,077	9,03
	Anéis/TiO ₂	UV artificial – com O ₂	0,099	7,04

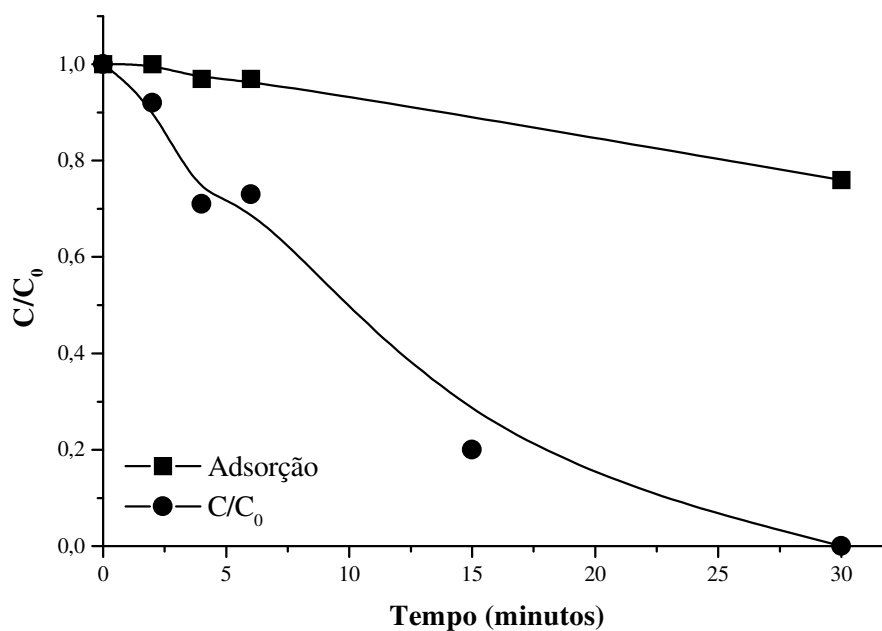
5.6 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE GEOSMINA E 2-MIB

A eficiência do processo de fotocatálise heterogênea, envolvendo o uso de radiação artificial e solar, foi avaliada com relação à degradação de 2-MIB e geosmina. Para este estudo utilizaram-se os reatores descritos nos itens 4.3 e 4.5,

enquanto que as condições experimentais corresponderam àsquelas otimizadas nos estudos envolvendo cânfora (pH natural da solução contendo geosmina e 2-MIB – aproximadamente 5,0 e concentração de semicondutor de $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ para o tratamento de um volume de 200 mL de solução, contendo ambos substratos em uma concentração inicial de $50 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$).

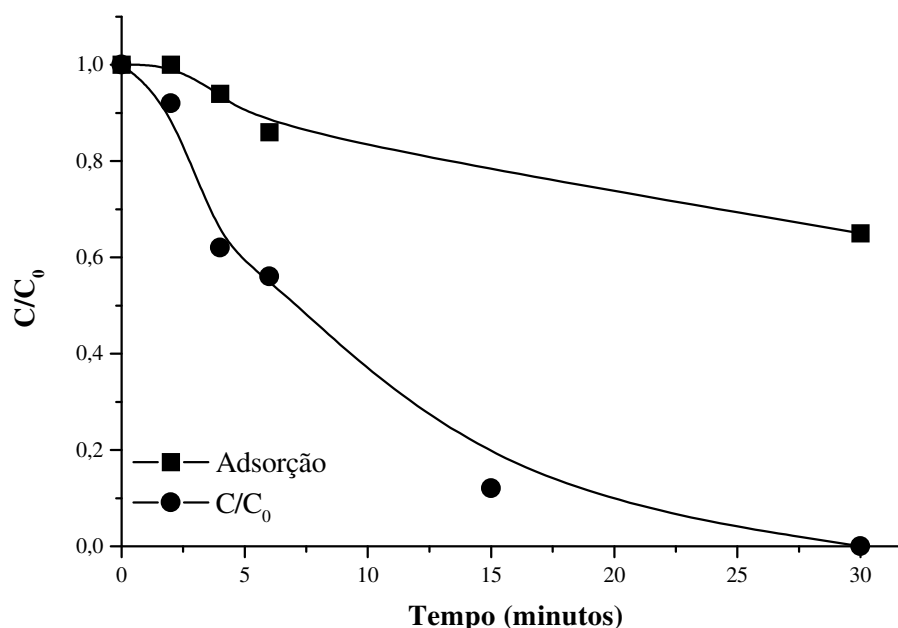
Utilizando-se radiação artificial, os resultados indicam a degradação total de geosmina (Figura 44) e do 2-MIB (Figura 45) em tempos de reação de 30 minutos. Nestas condições, a perda dos substratos por volatilização e fotólise não são observadas, enquanto que a adsorção no semicondutor se mostra relevante, sendo determinada uma taxa de adsorção de 35% para a geosmina e de 24% para o 2-MIB.

FIGURA 44 - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE GEOSMINA PARA O PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO_2 EM SUSPENSÃO E RADIAÇÃO ARTIFICIAL



NOTA: Condições experimentais: concentração inicial de Geosmina: $50 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$, volume: 200 mL; pH:5,0; Concentração de semicondutor: $0,2 \text{ g.L}^{-1}$, vazão de O_2 : 45 mL.min^{-1}

FIGURA 45 - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE 2-MIB PARA O PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO_2 EM SUSPENSÃO E RADIAÇÃO ARTIFICIAL



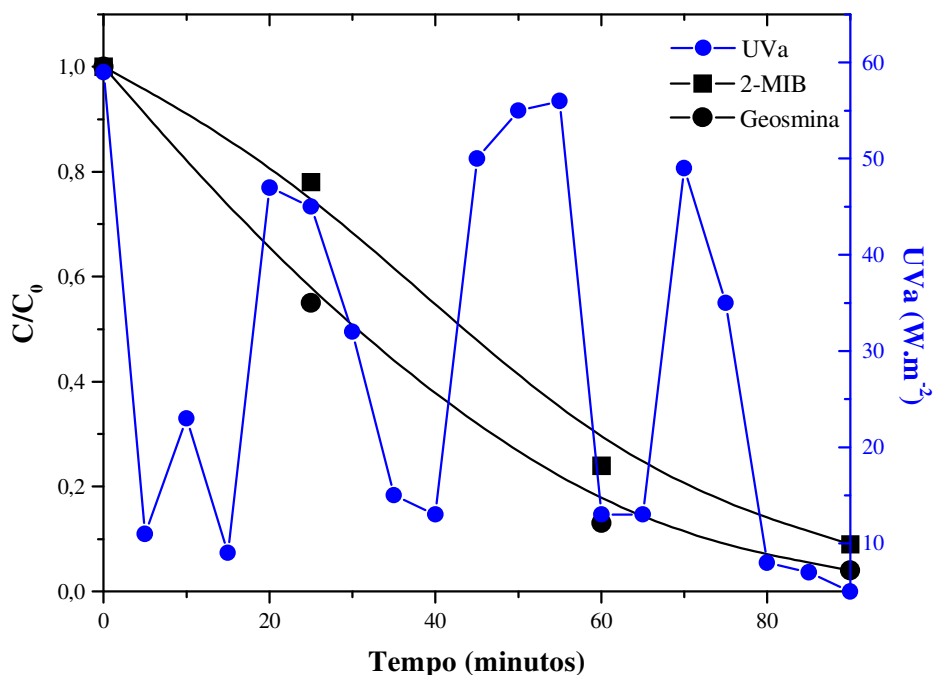
NOTA: Condições experimentais: concentração inicial de 2-MIB: $50 \mu\text{g.L}^{-1}$, volume: 200 mL; pH:5,0; Concentração de semicondutor: $0,2 \text{ g.L}^{-1}$, vazão de O_2 : 45 mL.min^{-1}

Levando-se em conta que o principal custo dos POAs está relacionado com o consumo energético (Malato et al.,2002), e tendo por objetivo avaliar a potencialidade do processo de fotocatalise heterogênea mediado por radiação solar, a degradação dos compostos em estudo foi avaliada utilizando-se o coletor solar desenvolvido neste trabalho.

Sem dúvida, a possibilidade de utilizar energia solar como fonte de fótons é a principal razão que faz da fotocatalise objeto de crescente interesse, proporcionando economia de energia e vantagens ambientais evidentes (Malato et al.,2002).

Na fotocatalise heterogênea solar (Figura 46), taxas de degradação superiores a 90% foram obtidas para ambos compostos em estudo, em tempos de reação de 90 minutos. Assim como argumenta Lawton e colaboradores, o processo de fotocatalise heterogênea demonstra um significativo potencial para a remoção de geosmina e 2-MIB (Lawton et al., 2003).

FIGURA 46 - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE GEOSMINA E 2-MIB PARA O PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO_2 EM SUSPENSÃO E RADIAÇÃO SOLAR



NOTA: Condições experimentais: concentração inicial de Geosmina: $50 \mu\text{g.L}^{-1}$, concentração inicial de 2-MIB: $50 \mu\text{g.L}^{-1}$, volume: 200 mL; pH:5,0; Concentração de semiconductor imobilizado: $0,2 \text{ g.L}^{-1}$

O estudo cinético permitiu determinar os principais parâmetros para o processo de fotocatalise heterogênea mediado por radiação artificial e solar. Os valores de k e $t_{1/2}$ são apresentados na Tabela 9.

Observa-se que o processo de fotocatalise heterogênea mediado por radiação artificial foi, consideravelmente, mais eficiente na degradação de ambos substratos. O desempenho do processo de fotocatalise mediado pelo radiação solar pode ser atribuído à inconstância da radiação UVa incidente (linha azul – Figura 46). Entretanto apesar desta observação cabe salientar novamente que a possibilidade de economia energética proporcionada por este sistema levou à seleção deste processo para o estudo posterior realizado com águas contaminadas pelos substratos em questão.

TABELA 9 - PARÂMETROS CINÉTICOS DETERMINADOS PARA O PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NOS ESTUDOS COM 2-MIB E GEOSMINA

PROCESSO	SUBSTRATO	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
Fotocatálise Heterogênea com radiação artificial	2-MIB	0,110	6,29
	geosmina	0,146	4,74
Fotocatálise Heterogênea com radiação solar	2-MIB	0,028	24,92
	geosmina	0,037	18,94

5.7 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ÁGUA CONTAMINADA

O Reservatório do Iraí está localizado no município de Pinhais, Paraná, ocupa uma área de 15 km² e apresenta uma profundidade média de 5m (Lagos et al., 2003), sendo responsável por cerca de 40% do abastecimento de água para consumo na Região Metropolitana de Curitiba. Desde 2001, ao término de seu enchimento, o reservatório vem sofrendo um processo de degradação de suas águas, com sucessivas florações de microalgas e cianobactérias, as quais têm comprometido seriamente a qualidade da água e aumentado os custos de seu tratamento, devido à produção de toxinas e à presença excessiva de matéria orgânica (Fernandes et al., 2003).

Os fatores que levam ao surgimento das florações devem ser compreendidos para o planejamento de ações que eliminem ou atenuem o problema. Primeiramente, deve-se levar em conta que a morfometria do lago do Iraí define características de grande susceptibilidade à eutrofização, devido a sua baixa profundidade média e ao grande tempo de residência da água no reservatório (6-8 meses). Além disso, o uso das bacias contribuintes, localizadas em regiões de intensa ocupação agrícola e urbana, determina o ingresso de grande quantidade de nutrientes que tem se refletido no intenso desenvolvimento de fitoplâncton. As fontes de poluição são fertilizantes e agroquímicos aplicados na agricultura, dejetos dos animais de criação, esgotos domésticos não tratados, lixívias provenientes de depósitos de lixo e do próprio solo, e cargas de efluentes oriundas de indústrias da região (Souza et al., 2002).

Outros fatores essenciais que devem ser considerados são fatores

meteorológicos e hidrodinâmicos, que influenciam a distribuição horizontal das cianobactérias no reservatório (Fernandes et al., 2003).

O monitoramento das espécies de microalgas e cianobactérias realizado por pesquisadores da UFPR demonstrou que as espécies mais importantes de cianobactérias presentes no reservatório do Irai foram *Microcystis aeruginosa*, *Pseudoanabaena mucicola*, *Aphanocapsa cf. delicatissima* e *Cylindrospermopsis raciborskii*. Entre as diatomáceas, *Asterionella formosa* e *Aulacoseira alpigena* dominaram alternadamente. Dentre as clorófitas, as espécies mais significativas foram *Closteriopsis sp*, *Monoraphidium spp* e *Scenedesmus spp*. Os outros grupos foram menos expressivos. A crisófito dominante foi *Synura sp*. Dentre as euglenófitas, *Trachelomonas sp* foi a mais importante. As criptofíceas foram representadas por *Cryptomonas spp* (Fernandes et al., 2003).

A elevada densidade do fitoplâncton e a presença de cianobactérias sugerem que o reservatório apresenta-se significativamente eutrofizado (Lagos et al, 2002), conforme pode ser apreciado na Figura 47.

FIGURA 47 - FLORECIMENTO DE MICROALGAS NO RESERVATÓRIO DO IRAI



FONTE: Tonietto, 2006.

No Quadro 5, pode-se observar alguns parâmetros aquáticos determinados para águas do reservatório do Irai. De acordo com Tonietto, o processo de eutrofização foi confirmado pelos valores dos níveis de clorofila-a, sendo que o reservatório do Irai pode ser considerado um ambiente aquático eutrofizado (Tonietto, 2006).

QUADRO 5 - VALORES MÍNIMOS E MÁXIMOS, MÉDIOS E MEDIANOS PARA OS PARÂMETROS AQUÁTICOS DETERMINADOS NO RESERVATÓRIO DO IRAÍ, DURANTE O PERÍODO MENSAL DE AMOSTRAGEM (JUNHO DE 2004 A MAIO DE 2005)

PARÂMETROS	UNIDADE	VALORES		
		min. – máx.	Média	Mediana
PH		6,9 – 7,5	7,3	7,4
Nível do reservatório	m	2,8 – 3,4	3,1	3,0
Temperatura ambiente	°C	10 – 28	21	22,5
Temperatura da água		14,7 – 26,7	21,5	21,4
Oxigênio Dissolvido	mg.L ⁻¹	5,3 – 11,7	7,5	7,3
Cloreto		4,8 – 8,1	5,7	5,4
Sólidos Suspensos Totais		2,6 – 13,6	8,3	8,1
Carbono Orgânico Dissolvido	mg C.L ⁻¹	4,1 – 15,7	7,2	5,2
Alcalinidade	mg CaCO ₃ . L ⁻¹	12,7 – 18,4	15,1	15,3
Clorofila-a	µg.L ⁻¹	5,7 – 33,6	19,3	18,4

Fonte: Tonietto, 2006.

Considerando a ausência de espécies de cianobactérias tais como *Anabaena circinalis*, e *Oscillatoria princeps*, responsáveis pela produção de geosmina e 2-MIB, optou-se por realizar os estudos propostos para a última etapa deste trabalho com amostras de água adicionadas de padrão comercial dos metabólitos de interesse. Além disso, a ausência de um instrumental analítico mais sofisticado para a detecção de geosmina e 2-MIB foram determinantes para o planejamento desta etapa de finalização do projeto.

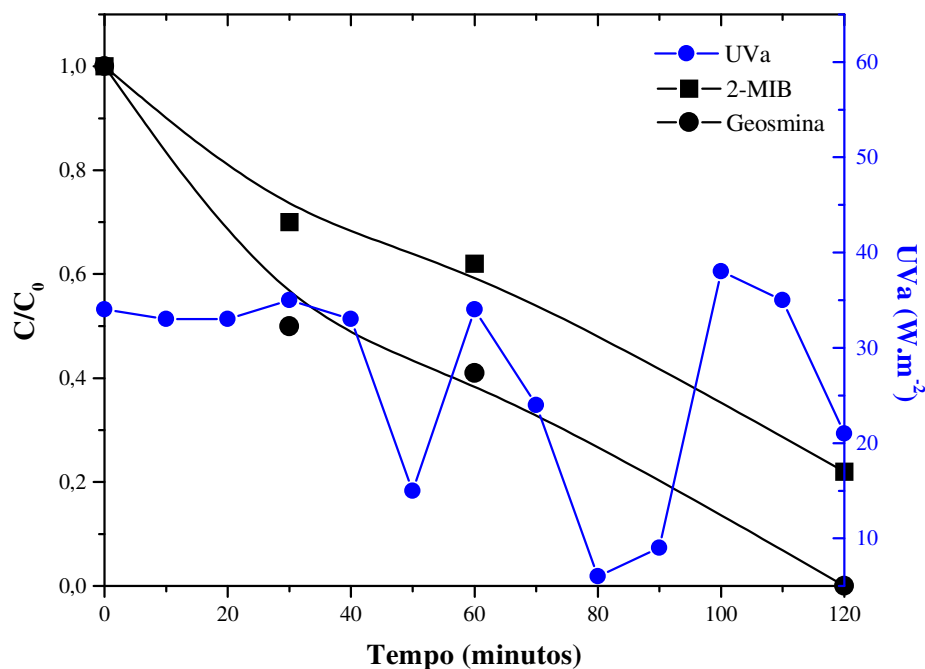
A concentração inicial de geosmina e 2-MIB foi estabelecida em 50 µg.L⁻¹. Trata-se um valor bastante superior ao usualmente encontrado em águas contaminadas.

Entretanto, limitações instrumentais impediram a realização de estudos em concentrações menores.

Utilizando-se condições análogas aos estudos anteriores, e utilizando-se radiação solar, obtiveram-se os resultados apresentados na Figura 48. Embora a degradação de geosmina e 2-MIB possa ser considerada eficiente (78 e > 99% em 120 min, respectivamente), observa-se que os parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 10 são menos favoráveis que os observados no estudo envolvendo soluções padrão preparadas com água destilada (Tabela 9). Embora a concentração dos substratos seja idêntica em ambos estudos, o $t_{1/2}$ corresponde praticamente ao dobro, provavelmente em razão das interferências originadas pela presença de matéria orgânica, que compete com os substratos pelo radical hidroxila, e de material particulado, que diminui a eficiência fotônica do processo.

É importante salientar que, mesmo quando o fluxo fotônico varia consideravelmente durante o experimento, os valores médios registrados em todos os casos são muito similares (27-29 W.m⁻²). Assim sendo, a intensidade da radiação não pode ser considerada como fator determinante nesta observada diminuição de eficiência.

FIGURA 48 - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DA ÁGUA CONTAMINADA PELO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA MEDIADO POR RADIAÇÃO SOLAR



NOTA: Condições experimentais: concentração inicial de Geosmina: 50 µg.L⁻¹, concentração inicial de 2-MIB: 50 µg.L⁻¹, volume: 200 mL; solução preparada em água do reservatório do Iraí, pH~5,0; Concentração de semicondutor : 0,2 g.L⁻¹

TABELA 10 - PARÂMETROS CINÉTICOS DETERMINADOS PARA O PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOLAR COM ÁGUA CONTAMINADA

PROCESSO	SUBSTRATO		k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
Fotocatálise Heterogênea com radiação solar	Água contaminada	2-MIB	0,012	55,85
		geosmina	0,015	46,65

Os resultados permitem considerar a real viabilidade de aplicação do processo de fotocatalise para tratamento de águas contaminadas por excretados de algas. Além disso, a sustentabilidade do ponto de vista ambiental e custo relativamente inferior aos demais POAs permite-nos reafirmar a potencialidade do processo de fotocatalise heterogênea solar para tratamento de águas.

6 CONCLUSÕES

Em função dos resultados aqui apresentados, é possível concluir que:

1. Quando aplicado na presença de sulfato de sódio, o processo fotoeletroquímico não manifesta a sinergia que costuma ser admitida em processos desta natureza. Nas condições experimentais ensaiadas, os processos de eletrólise e fotocátalise heterogênea apresentam reduzida eficiência na degradação de cânfora, possivelmente em função da baixa concentração do substrato e da pequena quantidade de semiconductor presente na superfície do eletrodo de trabalho. Grande parte da degradação observada pode ser atribuída ao processo de fotólise em razão da fotossensibilidade do substrato em estudo. O processo de fotólise leva apenas a modificações estruturais da molécula de cânfora.

2. Na presença de cloreto de sódio, o processo fotoeletroquímico permite uma rápida degradação da cânfora, mostrando efeitos sinérgicos que podem estar associados à geração eletroquímica de espécies ativas de cloro (ex. hipoclorito) e à sua fotoconversão em espécies radicalares de maior poder oxidante (ex. radical cloro). Nestas condições, a capacidade de mineralização do processo foi elevada (90%), o que evidencia a relevância da sinergia antes relatada.

3. O processo de fotocátalise heterogênea, fundamentado no uso de TiO_2 e ZnO , permite uma eficiente degradação de cânfora, principalmente quando os fotocatalisadores são utilizados em suspensão e assistidos por radiação artificial. Sistemas operados com semicondutores imobilizados apresentam importantes vantagens de ordem prática, dentre as que se destaca a possibilidade de desenvolver sistemas de tratamento contínuo. Entretanto, a eficiência do processo fotocatalítico é reduzida, principalmente em razão da diminuição da área superficial dos fotocatalisadores. De qualquer forma, degradações superiores a 90%, em tempos de reação inferiores a 45 minutos, reafirmam a potencialidade deste processo.

4. A implementação do processo de fotocátalise heterogênea mediado por radiação solar apresenta-se como uma promissora alternativa de tratamento, principalmente em razão de vantagens de ordem econômica e ambiental. Nas

condições experimentais utilizadas neste estudo, a fotocatalise assistida por radiação solar permitiu a completa degradação de todos os substratos em tempos de reação que, embora maiores que os utilizados nos processos anteriormente relatados, mostram-se perfeitamente praticáveis.

5. No tratamento de águas naturais contaminadas, a degradação fotocatalítica dos substratos em estudo é retardada, provavelmente em função da presença de matéria orgânica e material particulado. Enquanto a matéria orgânica atua como sequestrante de radical hidroxila, o material suspenso diminui a eficiência fotônica do processo, o que se traduz em uma perda de eficiência que obriga à extensão do tempo de tratamento.

6. A viabilidade técnica da implementação de processos de fotocatalise heterogênea assistidos por radiação solar fica evidente nos resultados aqui expostos. Entretanto, a necessidade de estudos mais aprofundados é também evidente, principalmente no que diz respeito a ampliação de escala de tratamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AAFC- *Algae, Cyanobacterias and Water Quality, Water Quality Matters Series, Agriculture and Agri-Food*, Canadá (2002)
- AN, T., XIAO, X., ZHANG, W., SHENG, G., FU, J., ZHU, X., Photoelectrocatalytic degradation of quinoline with a novel three-dimensional electrode-packed bed photocatalytic reactor, *Journal Photochemical Photobiology A*, 152 (2002) 155-62
- ANA (Agência Nacional de Águas - Ministério do Meio Ambiente), Disponível em: <<http://www.ana.gov.br/SalaImprensa/artigos2.asp>> Acesso em: 28 abril 2004
- ANDO A., MIWA M., KAJINO M., TATSUMI S., Removal of musty-odorous compounds in water and retained in algal cells through water purification processes, *Water Science and Technology* 25 (2) (1992) 299-306
- ANDREOZZI R., CAPRIO V., INSOLA A., MAROTTA R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today* 53 (1999) 51-59.
- ARDIZONE, S.; TRASATTI, S. Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry, *Advances in Colloids and Interface Science* 54 (1996) 173-251.
- BERNARDO, L., Algas e suas influências na qualidade das águas e nas tecnologias de tratamento, *ABES* (1995) 23,25-27.
- BERTAZZOLI R., PELEGRINI R., Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico, *Química Nova* 25 (3) (2002) 477-482
- BLANCO-GÁLVEZ, J., MALATO-RODRÍGUEZ, S., ESTRADA-GASCA, C. A., BANDALA, E. R., GELOVER, S., LEAL, T., In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Capítulo 3: Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte, 2001.
- BOWMER K. H., PADOVAN A., OLIVER R. L., KORTH W., GANF G. G., Physiology of geosmin production by *Anabaena circinalis* isolated from the Murrumbidgee River, Australia, *Water Science and Technology* 25 (2) (1992) 259-267.

- BOZZI A., GUASQUILLO I., KIWI, J., Accelerated removal of cyanides from industrial effluents by supported TiO₂ photo-catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 51 (**2004**) 203-211.
- BRIAND J.F., ROBILLOT C., QUIBLIER-LLOBÉRASC C., HUMBERT J.F., COUTÉA A., BERNARDA C., Environmental context of *Cylindrospermopsis raciborskii* (Cyanobacteria) blooms in a shallow pond in France, *Water Research* 36 (**2002**) 3183–3192.
- BUTTERFIELD, I.M., CHRISTENSEN, P.A., HAMNETT, A., SHAW, K. E., WALKER, G. M., WALKER, S. A., HOWARTH, C. R., *Journal Applied Electrochemistry*, 27 (4) (**1997**) 385-395.
- CANDAL, R. J., BILMES, S. A., BLESÁ, M. A., In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Capítulo 4: Semiconductores con actividad fotocatalítica, **2001**.
- CANDAL, R. J., RODRÍGUEZ, J., COLÓN, G., GELOVER, S., SANTOS, E. V., JIMENEZ-GONZÁLEZ, A., BLESÁ, M. A., In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Capítulo 7: Materiales para fotocatálisis y electrofotocatálisis, **2001**.
- CASTRO, E. G., *Híbridos Orgânicos/Inorgânicos Formados entre Polímeros Condutores e Géis de Polifosfato de Alumínio*, Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, **2004**.
- CETESB, *Manual de Orientação em Casos de Florações Tóxicas: um Problema Ambiental e de Saúde Pública*, **1997**.
- CHIANG, L-C., CHANG J-E., WEN, T-C., Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate, *Water Research* 29 (2) (**1995**) 671-678.
- COOK D., NEWCOMBE G., SZTAJNBOK P., The Application Of Powdered Activated Carbon For Mib And Geosmin Removal: Predicting Pac Doses In Four Raw Waters, *Water Research* (35) 5 (**2001**) 1325±1333.
- COTSARIS E., BRUCHET A., MALLEVIALLE J., BURSILL D. B., The identification of odorous metabolites produced from algal monocultures, *Water Science and Technology* 31 (11) (**1995**) 251-258.
- COUTO S. R., DOMÍNGUEZ A., SANROMÁN A., Photocatalytic degradation of dyes in aqueous solution operating in a fluidised bed reactor *Chemosphere*, 46 (**2002**) 83-86.

- CURCÓ D., MALATO S., BLANCO J., GIMERNEZ J., Photocatalysis and radiation absorption in a solar plant, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 44 (1996) 199-217.
- DAVIES J.M., ROXBOROUGH M., MAZUMDER A., Origins and implications of drinking water odours in lakes and reservoirs of British Columbia, Canada, *Water Research* 38 (2004) 1900–1910.
- EDZWALD J. K., Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants, *Water Science and Technology* 27 (1993) 21-35.
- FERNANDES, L. F., LAGOS, P. E., VENTURA C., Florações de Cianobactérias e Eutrofização no Reservatório do Iraí, Curitiba, Pr.: Distribuição Horizontal de algumas Espécies. IV Seminário do Projeto Interdisciplinar sobre Eutrofização de Águas de Abastecimento Público na Bacia do Altíssimo Iguaçu, Curitiba-PR, 18 e 19 de novembro de 2003.
- FERNÁNDEZ A., LASSALETA G., JIMÉNEZ, V. M., JUSTO, A., GONZÁLEZ-ELIPE, A. R., HERRMANN, J. M., TAHIRI, H., AIT-ICHOU, Y., Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, *Applied Catalysis B: Environmental*, 7 (1995) 49-63.
- FINKLEA, H. O., *Semiconductor Electrodes*, Elsevier, Capítulo 1, pag. 10-11, 1998.
- GAO X., WACHS I. E., Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties, *Catalysis Today* 51 (1999) 233-254.
- GARRITY, G. M. *Bergey' s Manual of Systematic Bacteriology*. 2a Ed. Springer-Verlag, New York, 2001.
- GOMBOTZ, W. R., WEE S. F., Protein release from alginate matrices, *Advanced Drug and Delivery Reviews*, 31 (1998) 267-285.
- GOUVÊA, C. A. K., WYPYCH, F., MORAES, S. G., DURÁN, N., NAGATA, N., PERALTA-ZAMORA, P., Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution, *Chemosphere* 40 (2000) 433-440.
- GRELA, M. A., LOEB, B., RESTREPO, G. M., LAGORIO M. G., SAN ROMÁN, E., In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Capítulo 5 Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos, 2001.
- HERMANN J. M., GUILLARD C., PICHAT P., Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment, *Catalysis Today* 17 (1993) 7-20.

- HO L., NEWCOMBE G., CROUÉ J.-P., Influence of the character of NOM on the ozonation of MIB and geosmin, *Water Research* 36 (2002) 511–518.
- HRUDEY S. E., RECTOR D., MOTKOSKY N., Characterization of drinking water odour arising from spring thaw for an ice-covered upland river source, *Water Science and Technology* 25 (2) (1992) 65-72.
- HUCK P. M., KENEFICK S. L., HRUDEY S. E., ZHANG S., estudo da remoção de compostos que conferem odor á água através de tratamento biológico de bancada water, *Water Science and Technology* 40 (6) (1999) 195-202.
- IZAGIRRE G., TAYLOR W. D., Geosmin and 2-Methylisoborneol production in a major aquaduct system, *Water Science and Technology* 31 (11) (1995) 41-48.
- IZAGUIRRE G., A copper-tolerant *Phormidium* species from lake Mathews, California, that produces 2-methylisoborneol and geosmina, *Water Science and Technology* 25 (2) (1992) 217-223.
- JOHNSEN P. B., KUAN, J-C W., Simplified method to quatify geosmin and 2-methylisoborneol concentrations in water and microbiological cultures, *Journal of Chromatography A*, 409 (1987) 337-342.
- JUDIM V. P. S., The lighter side of TiO_2 , *Chemistry in Britain* 29 (6) (1993) 503-505.
- JÜTTNER F., Physiology and biochemistry of odorous compounds from freshwater cyanobacteria and algae, *Water Science and Technology* 31 (11) (1995) 69-78.
- KENEFICK. S. L., HRUDEY S. E., PREPAS E. E., MOTKOSKY N., PETERSON H. G., Odorous substances and cyanobacterial toxins in praire drinking water sources, *Water Science and Technology* 25 (2) (1992) 147-154.
- KIM L., LEE Y., GEE C. S., CHOI E., Treatment of taste and odor causing substances in drinking water, *Water Science and Technology* 35 (8) (1997) 29-36.
- KIWI, J., DHANAAJEYAN M. R., FERNANDEZ J., SENUMA Y., HILBORN J., Evidence for Fenton photoassisted processes mediated by encapsulated Fe ions at biocompatible pH values, *Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 5298-5301.
- KOSITZI M., POULIOS I., MALATO S., CACERES J., CAMPOS A., Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater, *Water Research* 38 (2004) 1147-1154.

- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, *Química Nova* (25) 1 (**2002**) 78-82.
- LAGOS, P. E. D., FERNANDES, L. F., VENTURA, C. B., ZENHDER-ALVES, L., Variação Anual do Fitoplâncton no Reservatório do Iraí, Pinhais, Paraná, com ênfase em Cianobactérias. X Evento de Iniciação Científica da UFPR/CNPq, em 29-31 de Outubro de **2002**.
- LAGOS, P. E. D., VENTURA, C., ZENHDER-ALVES, L., FERNANDES, L. F., WOSIACK, A.C., XAVIER, C. F., MEDEIROS, M. L. B., DOMINGUES, L. L., ANDREOLI C., Variação anual das cianobactérias e fitoplâncton associado no Reservatório do Iraí, Pinhais, Paraná. IX Congresso Brasileiro de Limnologia, Juiz de Fora, 20-25 de Julho de **2003**.
- LAWTON L. A., ROBERTSON P. K. J., ROBERTSON R. F., BRUCE F. G., The destruction of 2-methylisoborneol and geosmin using titanium dioxide photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental* 44 (**2003**) 9–13.
- LIMA, L., Degradação de Corantes Reativos via Processo Fotoeletroquímico Aplicado na Presença de Eletrodo de Titânio Modificado: Estudo da Potencialidade na Remediação de Efluentes Têxteis, Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, **2002**.
- MAHAN, B. M., MYERS R. J., Química um curso universitário, 4^a edição, Editora Edgard Blücher LTDA, **1998**.
- MALATO S., BLANCO J., RICHTER B., BRAUN B., MALDONADO M.I., Enhancement of rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species, *Applied Catalysis B:Environmental* 17 (**1998**) 347-356.
- MALATO S., BLANCO J., VIDAL A., RICHTER C., Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview, *Applied Catalysis B:Environmental* 37 (**2002**) 1-15.
- MALATO S., CACERES J., FERNANDEZ-ALBA A. R., PIEDRA L., HERNANDO M. D., AGUERA A., VIAL J., Photocatalytic treatment of diuron by solar photocatalysis: Evaluation of main intermediates and toxicity, *Environmental Science & Technology* 37 (11) (**2003**) 2516-2524.
- MIN, J. H., HERING J., Arsenate sorption by Fe(III)-doped alginate gels, *Water Research* 32 (5) (**1998**) 1544-1552.

- MODESTOV, A. D., LEV, O., Photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid with titania photocatalyst. Comparison of supported and suspended TiO_2 , Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 112 (1998) 261-270.
- OIKAWA E., SHIMIZU, A., ISHIBASHI, Y., 2-Methylisoborneol degradation by cam operon from pseudomonas putida PpG1, Water Science and Technology 31 (11) (1995) 79-86.
- OMS e UNICEF, 2000. Monitoring Programme Global water supply and sanitation assessment report. Acessado em 2002. Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/Globassessment/GlobalTOC.htm
- OREN A., SHILO M., Factors determining the development of algal and bacterial blooms in the Dead Sea: a study of simulation experiments in outdoor ponds, Microbiology Ecology 31 (1985) 229-237.
- PALOMBARI R., RANCHELLA M., ROL C., SEBASTIANI G. V., Oxidative photoelectrochemical technology with Ti/TiO_2 anodes, Solar Energy Materials & Solar Cells, 71 (2002) 359-368.
- PARRA, S. P. C., Coupling of Photocatalytic and Biological Processes as a Contribution to the Detoxification of Water: Catalytic and Technological Aspects, PhD. Thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2001.
- PARRA, S., STANCA, S. E., GUASAQUILLO, I., THAMPI, K. R., Photocatalytic degradation of atarazine using suspended and supported TiO_2 , Applied Catalysis B:Environmental 51 (2004) 107-116.
- PELEGRINI R., PERALTA-ZAMORA P., ANDRADE A. R., REYES J., DURÁN N., Eletrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes, Applied Catalysis B:Environmental 22 (1999) 83-90.
- PETERSONI H. G., HRUDE S. E., CANTIN I. A., PERLE T. R., KENEFICK S. L., Physiological Toxicity, Cell Membrane Damage and the Release of Dissolved Organic Carbon and Geosmin by Aphanizomenon Flos-Aquae After Exposure to Water Treatment Chemicals, Water Researche (29) 6 (1995) 1515-1523.
- POZNYAK, S. K., KOKORIN, A. I., KULAK, A. I., Effect of electron and hole acceptors on the photoelectrochemical behaviour of nanocrystalline microsporous TiO_2 electrodes, Journal of Eletroanalytical Chemistry, 442 (30) (1998) 99-105.

- POZZO R. L., BALTANÁS M. A., CASSANO A. E., Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art, *Catalysis Today* 39 (1997) 219-231.
- SABESP (Secretaria de Energia, Recursos Hídricos e Saneamento), Disponível em: <www.sabesp.gov.br> Acesso em: 28 abril 2004.
- SAITO A., TOKUYAMA T., TANAKA A., ORITANI T., FUCHIGAMI K., Microbiological degradation of (-)-geosmin *Water Research* 33 (13) (1999) 3033-3036.
- SCHNITZLER, D., Síntese, caracterização e propriedades de híbridos orgânico/inorgânicos formados entre a polianilina e nanopartículas de diferentes óxidos de Titânio obtidos pelo método sol-gel, Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, 2003.
- SCHRÖDER H. F., Non-biodegradable wastewater compounds treated by ozone or ozone/UV-conversion monitoring by substance-specific analysis and biotoxicity testing, *Water Science and Technology* 33 (6) (1996) 331-338.
- SIMOND O., SCHALLER V., COMNINELLIS Ch., Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes, *Electrochimica Acta* 42 (13-14) (1997) 2009-2012.
- SIRISUK A., HILL, C. G., ANDERSON M. A., Photocatalytic degradation of ethylene over thin films of titania supported on glass rings, *Catalysis Today*, 54 (1999) 159-164.
- SKLENAR K. S. E HORNE A. J., Effect of the cyanobacterial metabolite geosmin on growth of a green alga, *Water Science and Technology* 40 (6) (1999) 225-228.
- SONAWANE, R. S., HEGDE, S. G., DONGARE, M. K., Preparation of titanium(IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating, *Materials Chemistry and Physics*, 77 (2002) 744-750.
- SOUZA, L. C. P., SIRTOLI, A. E., LIMA, M. R., DONHA A. G., Identificação da Fragilidade das Diferentes Paisagens na Área de Contribuição da Represa do Irai, V Simpósio Nacional sobre recuperação de áreas degradadas. Belo Horizonte/MG, 18 a 22 de novembro de 2002.
- SZPYRKOWICZ L., JUZZOLINO, C., KAUL, S. N., A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent, *Water Research* 35 (9) (2001) 2129-2136.

- TANAKA A., ORITANI T., UEHARA F., SAITO A., KISHITA H., NŪZEKI Y., YOKOTA H., FUCHIGAMI K., Biodegradation of a musty odour component, 2-methylisoborneol, *Water Research* 30 (3) (**1996**) 759-761.
- TAUCHERT, E., SCHNEIDER, S., MORAES, J. L., PERALTA-ZAMORA, P., Photochemically-assisted electrochemical degradation of landfill leachate, *Chemosphere* (**2006**) *in press*.
- TONIETTO, A. E., Especificação química de cobre e zinco nas águas do reservatório do Irai: efeitos da matéria orgânica e interação com microalgas, Dissertação (mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná, **2006**.
- UTKILEN H. C., FROSHAUG M., Geosmin production and excretion in a planktonic and benthic *Oscillatoria*, *Water Science and Technology* 25 (2) (**1992**) 199-206.
- VAZ, S. R., Degradação de espécies químicas de relevância ambiental e estudo preliminar de remediação de efluentes papaleiros via processos oxidativos avançados em fase homogênea, Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal do Paraná, **2004**.
- WATSON S. B. RIDAL J., ZAITLIN B., LO A., Odours from pulp mill effluent treatment ponds: the origin of significant levels of geosmin and 2-methylisoborneol (MIB), *Chemosphere* 51 (**2003**) 765-773.
- XIAOYU L., YONGDING L., LIRONG S., JIANTONG L., Responses of antioxidant systems in the hepatocytes of common carp (*Cyprinus carpio* L.) to the toxicity of microcystin-LR, *Toxicon* 42 (**2003**) 85-89.
- YEGER M. C., FREER J., BAEZA J., MANSILLA H. D., Advanced Wastewater Treatment, Recycling and Reuse, 2^o International Conference, Milano, September, **1998**.
- YEGER, M. C., RODRÍGUEZ, J., BAEZA, J., FREER, J., ZAROR, C., DURÁN, N., MANSILLA, H. D., Toxicity abatement and biodegradability enhancement of pulp mill bleaching effluent by advanced chemical oxidation, *Water Science and Technology* 40 (11-12) (**1999**) 337-342.
- YOUNG C. C., SUFFET I. H. M., Development of a standard method-analysis of compounds causing tastes and odors in drinking water, *Water Science and Technology* 40 (6) (**1999**) 279-285.
- YOUNG W. F., HORTH H., CRANE R., OGDEN T., ARNOTT M., Taste and odour threshold concentrations of potential potable water contaminants, *Water Research* (30) 2, (**1996**) 331-340.

- ZAMORA, P. P.; ESPÓSITO, E.; REYES, J.; DURÁN, N., Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico, Química Nova 20 (2) (**1997**) 186-189.
- ZHANG W., AN T., XIAO, X., FU, J., SHENG, G., CUI, M., LI, G., Photoelectrocatalytic degradation of reactive brilliant orange K-R in a new continuous flow photoelectrocatalytic reactor, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 80 (2) (**2004**) 223-229.
- ZHAO, S., XU, J., ZHONG, X. B., Kinetic study on the photo-catalytic degradation of pyridine in TiO₂ suspension systems, Catalysis Today 93-95 (**2004**) 857-861.
- ZHU, C.; WANG, L.; KONG, L.; YANG, X.; WANG, L.; ZHENG, S.; CHEN, F.; MAI-ZHI, F.; ZONG, H. Photocatalytic degradation of azo dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution, Chemosphere 41 (**2000**) 303-309.